

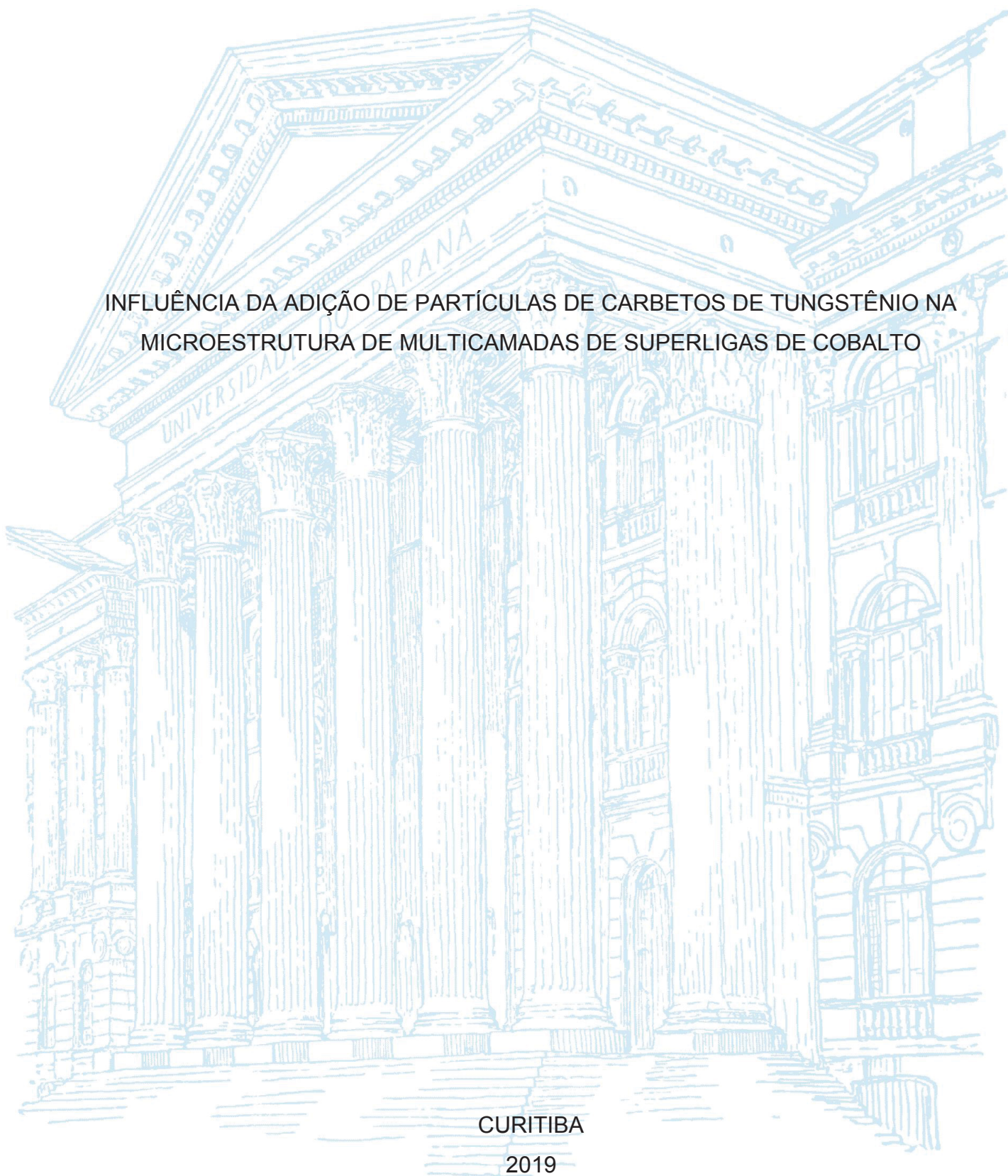
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO MACHADO PEREIRA BUENO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBETOS DE TUNGSTÊNIO NA
MICROESTRUTURA DE MULTICAMADAS DE SUPERLIGAS DE COBALTO

CURITIBA

2019



BRUNO MACHADO PEREIRA BUENO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBETOS DE TUNGSTÊNIO NA
MICROESTRUTURA DE MULTICAMADAS DE SUPERLIGAS DE COBALTO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Ana Sofia C. M. D'Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Luiz Henke

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B928i

Bueno, Bruno Machado Pereira

Influência da adição de partículas de carbeto de tungstênio na microestrutura de multicamadas de superligas de cobalto [recurso eletrônico] / Bruno Machado Pereira Bueno. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientador: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira – Coorientador: Sergio Luiz Henke.

1. Ligas de Cobalto. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Nanopartículas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Henke, Sergio Luiz. IV .Título.

CDD: 620.18933

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **BRUNO MACHADO PEREIRA BUENO** intitulada: **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO NA MICROESTRUTURA DE MULTICAMADAS DE SUPERLIGAS DE COBALTO**, sob orientação da Profa. Dra. ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Julho de 2019.

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCIO FERREIRA HUPALO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

CARLOS MAURICIO LEPIENSKI

Avaliador interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico esse trabalho à minha família...

À minha mãe, que sempre me inspirou a seguir meus sonhos...

Ao meu pai, que sempre foi meu melhor amigo para todas as horas...

À minha irmã, que sempre foi minha melhor amiga...

À minha avó, que sempre foi minha fiel confidente...

E à minha esposa, que sempre foi meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível pelo envolvimento de inúmeras pessoas, que direta ou indiretamente contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui e é nesse espaço, portanto, que farei os devidos agradecimentos a esses que sempre me apoiaram.

Agradeço à minha esposa, que desde o início me apoiou e esteve ao meu lado, mesmo nas horas mais difíceis e em que não pareciam restar alternativas. Agradeço ao meu pai e à minha mãe, que sempre investiram na minha educação acima de tudo. Agradeço à minha irmã que sempre esteve disposta a me escutar e me passar pensamentos positivos. Por fim, agradeço à minha avó que, além de corrigir por inúmeras vezes meu trabalho, sempre foi uma fiel companheira.

Gostaria de fazer um agradecimento especial à Universidade Estadual de Ponta Grossa, em especial ao prof. Márcio Hupalo pela sua enorme hospitalidade, atenção e disponibilidade para realizar as análises.

Termino mais essa etapa com a certeza de que jamais chegaremos longe se não tivermos apoio das pessoas certas e, por isso, deixo meu mais sincero agradecimento à professora Ana Sofia C. M. d'Oliveira pelo convite de ingressar no mestrado, pelo apoio e confiança que sempre dispendeu a mim e espero que possamos trabalhar juntos em um futuro próximo. Agradeço também, de forma muito especial, ao professor Sérgio Luiz Henke, conselheiro em vários momentos e responsável, desde minha graduação, por grande parte do meu conhecimento e encanto pela área de materiais. Agradeço também aos colegas Héber, Heloísa, Edson, Eduardo e Beatriz que sempre me ajudaram e proporcionaram um ambiente de trabalho mais do que agradável.

Por fim, agradeço ao PIPE e a CAPES pela oportunidade e pelo financiamento da pesquisa e a UFPR por continuar proporcionando um ensino público, gratuito e de qualidade.

Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda. (PAULO FREIRE)

RESUMO

A fabricação de componentes mecânicos por meio da metodologia aditiva, camada a camada, permite a obtenção de peças de geometria complexa e com gradiente de propriedades que permitem a construção de componentes com melhor desempenho e durabilidade. Dentre essas ligas com potencial uso nesse tipo de processo, destacam-se as superligas de cobalto que, por apresentarem elevada resistência ao desgaste e estabilidade em altas temperaturas, são aplicadas em diversos componentes para aplicações severas. Nesse contexto, os compósitos de matriz metálica com reforços cerâmicos, aplicados a multicamadas metálicas apresentam-se como excelente alternativa para aplicação em processo de manufatura aditiva. Esses reforços cerâmicos são comumente aplicados por meio da metalurgia do pó, com dimensões micrométricas. Todavia, estudos recentes têm demonstrado excelentes resultados referentes à adição de compostos cerâmicos nanométricos em ligas metálicas, verificando um refino da microestrutura e um aumento de dureza e de resistência ao desgaste. Tendo em vista esse cenário, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de micro e nanopartículas cerâmicas de carboneto de tungstênio (WC) em uma superliga de cobalto, comercialmente denominada StelliteTM 6. As multicamadas foram processadas por plasma com arco transferido (PTA) e formadas por três camadas sobrepostas de material depositadas sobre um substrato de cobre. As partículas cerâmicas foram adicionadas na quantidade de 1% e 2% em peso e comparadas com a multicamada processada apenas com a liga atomizada de StelliteTM 6. O efeito das partículas cerâmicas foi avaliado utilizando DRX, MEV-EDS, EBSD, microscopia ótica e ensaios de dureza. Foi verificada que a adição de micropartículas promoveu um pequeno aumento na dureza da multicamada e um aumento do tamanho de grão. Já a adição de nanopartículas, além de proporcionar um pequeno aumento de dureza, apresentou um significativo refino da microestrutura que está associado aos fenômenos: (i) de nucleação heterogênea, baseado no mecanismo de adsorção promovido pela presença de uma interface de elevada energia; (ii) e ao efeito Zener pinning, que está relacionado à formação de uma segunda fase composta por carbeto de tungstênio que dificultam o processo de crescimento de grão.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Nanocompósitos. Nanopartículas. Refino. Superligas de cobalto.

ABSTRACT

The manufacture of mechanical components by the additive methodology, layer by layer, allows obtaining parts with complex geometry and gradient of properties that allows the construction of components with better performance and durability. Among these alloys with potential use in this type of process, it can be highlighted the cobalt superalloys that, due to their high wear resistance and stability at high temperatures, are applied to various components of several applications. In this context, metallic matrix composites with ceramic reinforcements applied to metallic multilayers are an excellent alternative for application in additive manufacturing process. These ceramic reinforcements are commonly applied through powder metallurgy with micrometer dimensions. However, recent studies have shown excellent results regarding the addition of nanometric ceramic compounds in metal alloys, verifying a microstructure refining and an increase in hardness and wear resistance. Given this scenario, the present work aims to evaluate the influence of the addition of ceramic tungsten carbide (WC) micro and nanoparticles in a cobalt superalloy, commercially called Stellite™ 6. The multilayers were processed by plasma transferred arc (PTA) and formed by three overlapping layers of material deposited on a copper substrate. The ceramic particles were added in the amount of 1%wt. and 2%wt. and compared with the multilayer processed with Stellite™ 6 alloy only. The effect of the ceramic particles was evaluated using DRX, MEV-EDS, EBSD, optical microscopy and hardness test. It was found that the addition of microparticles promoted a small increase in the multilayer hardness and an increase in the grain size. The addition of nanoparticles, besides providing a small increase in hardness, presented a significant microstructure refining that is associated with two phenomena: (i) heterogeneous nucleation, based on the adsorption mechanism promoted by the presence of a high energy interface; (ii) and the Zener pinning effect, which is related to the formation of a second phase composed of tungsten carbides that slow the grain growth process.

Keywords: Additive manufacturing. Nanocomposites. Nanoparticles. Refining. Cobalt Superalloys.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de deposição de multicamadas em um processo de manufatura aditiva.....	20
Figura 2 - Etapas da manufatura aditiva; (a) modelo 3D do componente; (b) divisão do modelo em camadas; (c) deposição das camadas para construção do componente.	21
Figura 3 - Esquema geral do processo de MA por mesa de fusão.....	25
Figura 4 - Esquema deposição de metal, na forma de pó, utilizando o processo de DED por LASER.....	26
Figura 5 – Esquemas de junção de duas ligas distintas: (a) por soldagem; (b) através do processo de manufatura aditiva com gradiente de composição....	27
Figura 6 – Esquemas do uso de manufatura para obtenção de gradientes de composição (a) através de intercalação sucessiva; (b) através da adição de uma liga intermediária.	28
Figura 7 – Esquemas do uso de manufatura aditiva para (a) formação de compósitos de matriz metálica e (b) obtenção de diferentes fases com a variação da composição na deposição.....	28
Figura 8 – Esquema do ângulo de contato (θ) em diferentes agentes nucleantes: (a) substrato; (b) partícula sólida.....	31
Figura 9 - (a) Variação do fator de forma $f\theta$ e do tamanho da calota esférica em função do ângulo de contato (θ); (b) Valores do fator de forma ($f\theta$) em função do ângulo de contato (θ) e os respectivos tipos de nucleação.	32
Figura 10 – Esquema simplificado da solidificação de uma liga superliga de cobalto em um gradiente de temperatura: (a) Diagrama de fases considerando o comportamento de uma liga binária; (b) Variação da temperatura através da frente de solidificação; (c) Figura esquemática da frente de solidificação; (d) Secção transversal da dendrita.	34
Figura 11 – Efeito do super-resfriamento constitucional nos modos de solidificação: (a) planar; (b) celular; (c) colunar dendrítico; (d) equiaxial dendrítico.	35
Figura 12 – Efeito dos parâmetros de solidificação do super-resfriamento Constitucional G/R e $G \cdot R$ nos modos de solidificação e refino da microestrutura;	36

Figura 13 – (a) Figura esquemática dos ângulos entre os contornos de grão e as tensões superficiais na fronteira entre 3 grãos; (b) Esquema da distribuição de grãos aproximadamente poligonal.	37
Figura 14 – Esquema do efeito Zener <i>pinning</i> promovido pela presença de uma partícula precipitada no contorno de grão.	38
Figura 15 – Esquema de deposição por arco plasma transferido	39
Figura 16 - Representação esquemática do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem no plasma até a poça de fusão.	40
Figura 17 – Aporte de calor na poça de fusão promovido pela deposição de partículas cerâmicas de B ₄ C, com uma corrente de 200A.	42
Figura 18 – Representação de um cubo de aresta de 1cm formado por partículas de 1 µm de aresta e sua respectiva área de superfície.....	45
Figura 19 – Fluxograma da metodologia geral.	48
Figura 20 – Representação esquemática da: (a) agregação de nanopartículas (b) dispersão das nanopartículas na superfície de outro material.	51
Figura 21 – Figura esquemática do substrato de cobre.	52
Figura 22 – Figura do esquema de deposição do cordão.	53
Figura 23 – (a) Esquema da região das análises microestruturais das multicamadas; (b) esquema da medição de macrodureza; (c) esquema de medição do perfil de microdureza.....	55
Figura 24 – Comparação entre as dimensões do pó atomizado de Stellite™ 6, das micropartículas de WC e das nanopartículas de WC.	58
Figura 25 – Análise de MEV e EDS de partículas de St6; de partículas de St6 + 1Np; e de partículas de St6 + 2Np.....	59
Figura 26 – Detalhe dos diferentes modos de solidificação apresentados nas multicamadas depositadas sobre o substrato de cobre: (a) crescimento equiaxial dendrítico; (b) crescimento colunar dendrítico; (c) crescimento celular.	61
Figura 27 – Perfil de microdureza das multicamadas: sem adição de partículas de WC(azul); com adição de 1% de micropartículas (verde); com 1% de nanopartículas (vermelho).....	62
Figura 28 – Microestrutura da liga Stellite™ 6, observada no revestimento sem a adição de partículas de reforço com aumento de 1kx e 4kx,	

respectivamente , juntamente com os mapas de composição química dos principais elementos (Co, Cr, C, W).	63
Figura 29 – Esquema da região de análise e difratograma de raio X do revestimento de Stellite™ 6 sem a adição de reforço.....	64
Figura 30 – Comparação entre as microestruturas obtidas nos revestimentos e distribuição de carbetos nas multicamadas: sem adição de partículas de reforço; com adição de 1wt% de micropartículas de WC; e com adição de 1wt% de nanopartículas de WC.	65
Figura 31 – Comparação entre os difratograma de raio X das multicamadas de Stellite 6, Stellite 6 + 1% micropartículas e Stellite 6 + 1% de nanopartículas com varredura de 0,125°/min na faixa de 40° a 55° .	67
Figura 32 – Análise EBSD e diâmetro médio de grão com aumento de 300x das multicamadas: (a) de St6; (b) de St6 + 1%NP; (c) de St6 + 1%MP. ..	69
Figura 33 – Microestrutura das multicamadas de Stellite 6 com ampliação de 1kx na condição: (a) como depositado; (b) exposto a 600°C por 4h;	70
Figura 34 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.	71
Figura 35 – Microestrutura das multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de nanopartículas (ampliação de 1kx) na condição: (a) como depositado; (b) exposto à 600°C por 4h;	71
Figura 36 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de nanopartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.	72
Figura 37 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de micropartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.	73
Figura 38 – Comparação entre as microestruturas obtidas nos revestimentos e distribuição de carbetos nas multicamadas: com adição de 1wt% de	

nanopartículas de WC e com adição de 2wt% de nanopartículas de WC.....	75
Figura 39 – Comparação entre os difratogramas de raio X da multicamadas de Stellite 6 + 1% de nanopartículas e Stellite 6 + 2% de nanopartículas com varredura de 0,125°/min ao redor dos picos principais (40° a 55°).	76
Figura 40 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 2% de nanopartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.	77
Figura 41 – Esquema do mecanismo de nucleação: (a) calota esférica formada sobre um substrato plano com as respectivas tensões superficiais; (b) molhabilidade de um material sem adição de nanopartículas; (c) molhabilidade de um material com adição de nanopartículas.....	80
Figura 42 – Esquema da hipótese do mecanismo de nucleação heterogênea: (i) formação do filme fino de nanopartículas ao redor do pó atomizado; (ii) formação da interface líquido-líquido de alta energia; (iii) adsorbância do metal líquido da poça de fusão e nucleação heterogênea.	82
Figura 43 – Esquema do mecanismo de segregação e formação dos carbeto de tungstênio.....	83
Figura 44 – Diagrama de fase binário Co-Cr.....	97
Figura 45 – Microestruturas de revestimento de três camadas aplicadas por diferentes processos de soldagem. (a) Stellite 6 - TIG (b) Stellite 6 – Chama Oxiacetilênica (c) Stellite 6 – SMAW.	100
Figura 46 – Detalhe dos defeitos observados na fabricação dos revestimentos utilizando as correntes de 60A, 80A e 100A.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coletânea de diferentes estudos da influência das nanopartículas, nos quais foi verificado o refino da microestrutura.....	18
Tabela 2 - Ligas e aplicações comuns da manufatura aditiva.....	23
Tabela 3 - Composição da liga Stellite 6.	49
Tabela 4 – Característica das partículas de reforço.	49
Tabela 5 – Principais equipamentos utilizados na pesquisa.	50
Tabela 6 - Configurações das misturas.....	53
Tabela 7 – Parâmetros de deposição.....	54
Tabela 8 – Parâmetros de ataque e polimento eletrolítico.	55

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

MMC	- Compósitos de matriz metálica
MA	- Manufatura Aditiva
AM	- Additive Manufacturing
PTA	- Plasma Arc Transferred (Plasma por arco transferido)
CFC	- Cúbica de face centrada
HC	- Hexagonal compacta
EBSD	- Electron backscatter diffraction
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	19
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1 MANUFATURA ADITIVA.....	20
2.1.1 MATERIAIS E PROCESSO DA MANUFATURA ADITIVA	22
2.2 SOLIDIFICAÇÃO.....	29
2.3 INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DO MATERIAL DE ADIÇÃO	38
2.4 COMPÓSITOS DE MATRIZ DE COBALTO	42
2.5 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA.....	43
2.5.1 NANOPARTÍCULAS.....	44
2.5.2 REVESTIMENTOS DE NANOCOMPÓSITOS	45
3 METODOLOGIA.....	48
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	48
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
3.3 DEPOSIÇÕES.....	52
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MULTICAMADAS	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO EM REVESTIMENTOS METÁLICOS DE SUPERLIGAS DE COBALTO.....	57
4.1.1 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE NANOCARBETOS DE TUNGSTÊNIO ADICIONADA ÀS MULTICAMADAS	73
4.2 MECANISMOS DE REFINO DA MICROESTRUTURA PROMOVIDO PELA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	78
4.2.1 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA.....	79
4.2.2 EFEITO PINNING.....	82
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS.....	87
I. ANEXO I – COBALTO E SUAS LIGAS.....	94
II. ANEXO II – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	102

1 INTRODUÇÃO

O aumento da necessidade de materiais com uma boa combinação de propriedades mecânicas e de superfície incentivou o desenvolvimento e uso de revestimentos metálicos. Esses revestimentos podem melhorar as propriedades de desgaste e a resistência à corrosão ou oxidação em uma área específica do material. Buscando obter melhores propriedades, especialmente relacionadas ao comportamento mecânico, partículas cerâmicas passaram a ser adicionadas a esses revestimentos, formando compósitos de matriz metálica (MMC).

As indústrias aeroespacial e automotiva foram beneficiadas pelo avanço dessa tecnologia. Os bons resultados obtidos com a adição de micropartículas cerâmicas nesses revestimentos estimularam o uso de nanopartículas como reforço, desenvolvendo o MMnC (nanocompósito de matriz metálica).

Os resultados obtidos com a adição dessas nanopartículas em revestimentos metálicos são promissores e evidenciam um aprimoramento das propriedades mecânicas e de superfície como dureza, resistência ao desgaste e resistência mecânica. Esse comportamento pode ser explicado pela redução do tamanho da fase de reforço quando comparado à aplicação de partículas em dimensões micrométricas, o que altera a microestrutura do material e restringe o movimento das discordâncias. Entretanto, o uso das nanopartículas tem um fator complicador, uma vez que a alta energia superficial das mesmas promove a agregação desse material, dificultando a obtenção de distribuições homogêneas. Uma alternativa que vem obtendo resultados promissores é o uso de metalurgia do pó associada a técnicas de agregação de nanopartículas com a base de pó metálico para obtenção de revestimentos (CASATI e VEDANI, 2014; SABZI, DEZFULI e FAR, 2018).

Muitos estudos utilizando nanopartículas como reforço para revestimentos corroboraram para comprovar a melhora das propriedades mecânicas dos materiais. Em muitas aplicações de nanopartículas em materiais metálicos, observa-se um refino da microestrutura (DABIRI et al., 2015; RAMKUMAR e NATARAJAN, 2018). O refino dos grãos nos revestimentos com nanopartículas contribui para explicar as melhores propriedades mecânicas desses materiais. Acevedo-Dávila et al. (2017) e Claros (2016) verificaram que a adição de nanopartículas de carboneto de tungstênio (WC) em superligas de níquel e carboneto de titânio (TiC) em superligas de cobalto, promoveu o aumento da dureza e resistência ao desgaste dos revestimentos.

A construção do componente camada a camada, princípio básico da manufatura aditiva, permite a obtenção de peças de geometria complexa e a produção controlada de gradientes de propriedades. Gradientes os quais podem ser obtidos com a aplicação de reforços cerâmicos promovendo, com isso, uma melhoria de desempenho do componente na região desejada.

Os bons resultados obtidos com a aplicação de partículas cerâmicas em materiais metálicos e a facilidade de aplicação dessas partículas utilizando os processos de deposição e a metalurgia do pó, abriram um novo horizonte para a utilização desses materiais em processos de manufatura aditiva.

1.1 JUSTIFICATIVA

Já é consenso que a adição de reforços cerâmicos em processos de manufatura aditiva e revestimentos metálicos contribuem de forma bastante substancial para a promoção de melhora no desempenho ao desgaste do componente.

Em paralelo a isso é verificado também que o uso de nanopartículas como agente de reforço tem promovido alterações significativas na microestrutura dos componentes (NGUYEN et al., 2018; U e ALLI, 2001). A aplicação das nanopartículas promove um refino da microestrutura obtida independentemente do material e processo utilizado, o que é verificado por diferentes autores, apresentados na Tabela 1, os quais avaliaram a influência da adição de nanopartículas no desempenho mecânico de revestimentos metálicos.

A combinação desses dois resultados abre novos campos para estudo: como, por exemplo, o uso de nanopartículas como reforço em aplicações de manufatura aditiva, de forma a promover um menor uso de material de reforço e promover melhores resultados no que se refere ao comportamento mecânico.

Tabela 1 – Coletânea de diferentes estudos da influência das nanopartículas, nos quais foi verificado o refino da microestrutura.

Autor	Material	Nanopartículas	Processo
(CHEN et al., 2019).	Aço 42CrMo	TiO ₂	Fundição
(CLAROS, 2016).	Superligas de Níquel	WC	PTA
(ACEVEDO-DÁVILA et al., 2017).	Superligas de Cobalto	TiC	PTA
(GUO et al., 2019).	Ligas de Magnésio	SiC	Fundição
(SASAKI et al., 2009).	Aço S45C	TiN e TiC	Fundição
(DABIRI et al., 2015).	AWS E8010	ZrO ₂	Eletródo Revestido

FONTE: O AUTOR (2019).

Apesar de verificado o refino da microestrutura com o uso de nanopartículas, a maioria dos estudos relacionados a esse tipo de aplicação tem foco no melhor desempenho mecânico dos revestimentos e não no aspecto da metalurgia física, de modo que o refino da microestrutura é abordado apenas como um possível responsável pela melhora das propriedades e o mecanismo por trás desse refino não é explorado. Alguns autores sugerem que o refino da microestrutura é promovido por dois mecanismos distintos: o surgimento de mais núcleos de solidificação que promovem uma maior nucleação heterogênea e a precipitação de nanocarbeto ou nano-óxidos, que restringem o crescimento do grão pelo mecanismo de *pinning* (DABIRI et al., 2015; FATTAHI et al., 2014; RAMKUMAR e NATARAJAN, 2018).

1.2 OBJETIVOS

Avaliar a influência da adição de carbeto de tungstênio como partículas de reforço na formação de multicamadas de superliga de cobalto.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a finalidade de atingir o objetivo geral, o presente trabalho foi dividido em duas abordagens distintas:

- (i) Avaliar a influência da dimensão das partículas adicionadas através da comparação entre a adição de micropartículas e nanopartículas de carbeto de tungstênio em multicamadas de superligas de cobalto.
- (ii) Avaliar a influência da quantidade de nanopartículas de carbeto de tungstênio adicionada em multicamadas de superligas de Cobalto
- (iii) Compreender a influência dessas partículas no mecanismo de solidificação;

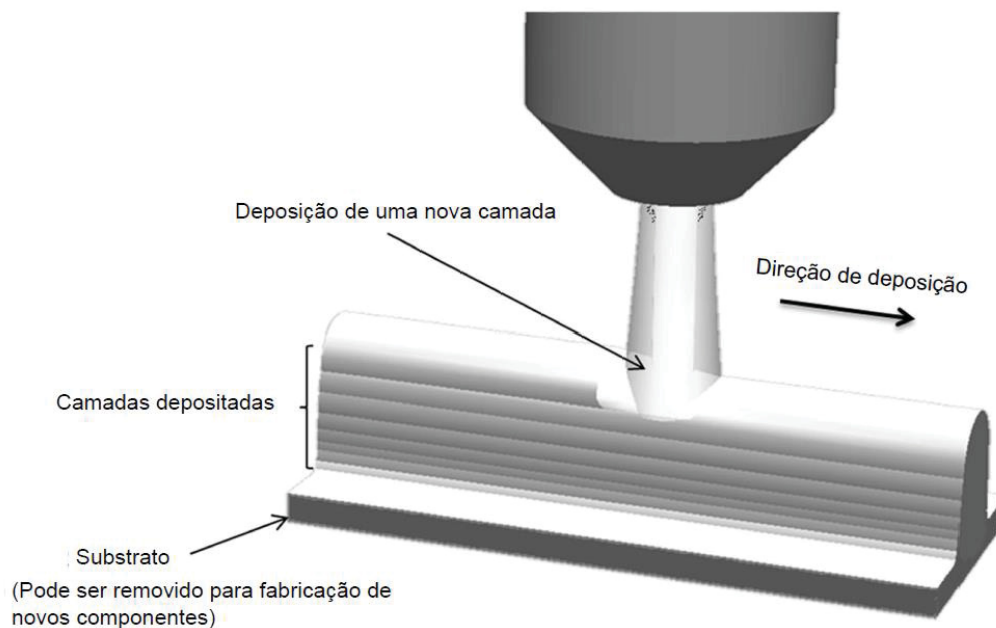
2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 MANUFATURA ADITIVA

A manufatura aditiva é um processo de fabricação de componentes mecânicos que utiliza o princípio de adição de material, opondo-se aos processos convencionais subtrativos, como a usinagem.

O processo de Manufatura Aditiva – MA (*Additive Manufacturing – AM*) baseia-se na construção de um componente por meio da junção de várias camadas, com o intuito de obter um componente final de geometria praticamente sem restrições, Figura 1.

Figura 1 – Esquema de deposição de multicamadas em um processo de manufatura aditiva



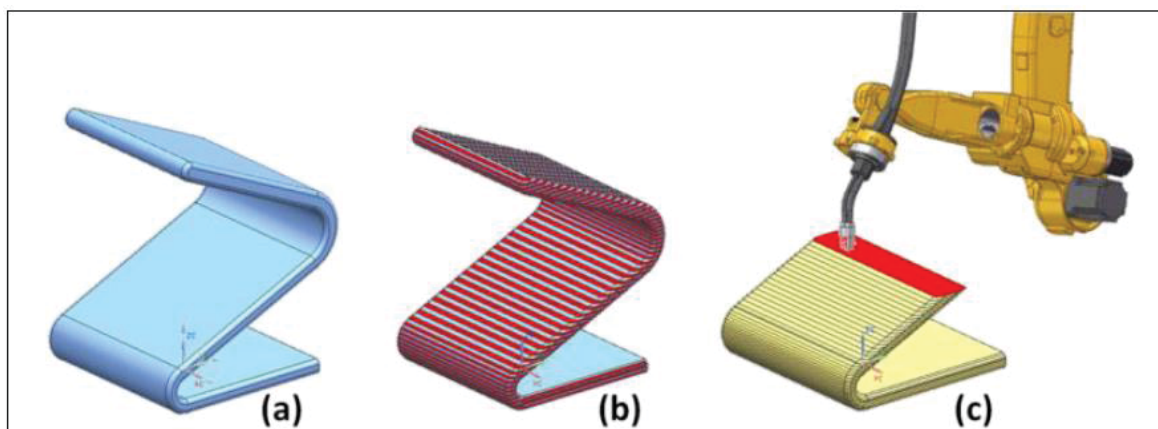
FONTE: ALBERTI, BUENO e D'OLIVEIRA (2016).

Considerada como um avanço da prototipagem rápida, e considerando o grande crescimento de sua utilização e aplicação nas mais variadas áreas da indústria, a ASTM, através de um comitê técnico, definiu a manufatura aditiva da seguinte forma:

processo de união de materiais para criar objetos a partir de modelos 3D, camada a camada, em oposição a metodologias de fabricação subtrativas, como os tradicionais processos de usinagem. (ASTM INTERNATIONAL, 2012).

Os processos de manufatura aditiva podem ser divididos, de forma bastante simplificada, em 4 etapas principais: a elaboração do modelo CAD da peça a ser fabricada, Figura 2(a); a divisão dessa peça em camadas, Figura 2 (b); a construção da peça, camada a camada, Figura 2 (c); e o pós-processamento da peça.

Figura 2 - Etapas da manufatura aditiva; (a) modelo 3D do componente; (b) divisão do modelo em camadas; (c) deposição das camadas para construção do componente.



FONTE: ALBERTI, SILVA, DA e D'OLIVEIRA (2014).

Dentre as grandes vantagens da manufatura aditiva, destaca-se a possibilidade de construção de peças de geometrias complexas e personalizadas, devido à sua construção guiada por um equipamento CNC, baseada em um modelo CAD previamente projetado.

Essa característica reduz a necessidade de utilização de diversos processos adotados na fabricação de peças por meio dos métodos subtrativos, como furação, cortes, puncionamentos e usinagem de desbaste. Do mesmo modo, reduz a necessidade do uso de matrizes, elementos que encarecem muito certos processos de fabricação (DEBROY et al., 2018).

Outra vantagem da liberdade geométrica que a MA fornece é a redução de partes que constituem os componentes, uma vez que a possibilidade de obtenção de geometrias complexas contorna as restrições impostas por moldes e matrizes, permitindo que peças, antes divididas em diversas partes, sejam concebidas em uma única peça, reduzindo tempos de montagem e manutenção.

Apesar do tempo de fabricação unitária de cada peça ser maior do que o tempo de fabricação de peças fabricadas pelos processos convencionais, o tempo total, desde a concepção do componente até a fabricação do mesmo, é

consideravelmente reduzido, por não necessitar de matrizes ou moldes para a fabricação. Essa redução de tempo se traduz, por sua vez, em economia (AM PLATFORM, 2014).

Por tratar-se de um processo onde ocorre a construção do componente pela adição de camadas sobrepostas e não da remoção de material, o desperdício de material na fabricação é muito menor, o que possibilita a aplicação de materiais mais caros e de melhor desempenho, aumentando a vida útil dos componentes.

Tendo em vista essa gama de vantagens que a MA apresenta, sua aplicação tem-se estendido de forma bastante grande nas mais variadas áreas da indústria. As indústrias aeroespacial e aeronáutica têm-se aproveitado da possibilidade de fabricação de peças otimizadas (mais leves e resistentes), através de uma geometria mais complexa e treliçada, resultando em um ganho considerável na relação *buy-to-fly*¹, devido à redução do peso dos componentes e do desperdício de materiais.

A indústria médica teve grandes ganhos na produção de implantes, aumentando a biocompatibilidade e a possibilidade de criação do implante baseado em imagens médicas do paciente (DEBROY et al., 2018).

A MA destaca-se na fabricação de peças para operações em altas temperaturas, moldes e peças para a indústria de energia, tanto para reparo de equipamentos que outrora seriam descartados, como para a confecção de novas peças com geometria e gradiente de propriedades diferenciadas.

2.1.1 MATERIAIS E PROCESSO DA MANUFATURA ADITIVA

A variedade de materiais aplicáveis à manufatura aditiva tem crescido de forma bastante acelerada com o aumento da aceitação desse processo dentro dos diferentes setores da indústria.

A Tabela 2 apresenta a vasta gama de materiais utilizados nos diferentes campos de aplicação da manufatura aditiva de metais.

¹ É um parâmetro utilizado na indústria aeronáutica para expressar quanto do material comprado está efetivamente aplicado na peça pronta, após o processo de fabricação. Consiste na relação entre a capacidade da aeronave e o custo de voo.

Tabela 2 - Ligas e aplicações comuns da manufatura aditiva.

Aplicação \ Material	Alumínio	Aço Maraging	Aço Inoxidável	Titânio	Ligas de Cobalto-Cromo	Superligas de Níquel	Metais Preciosos
Aeroespacial	X		X	X	X	X	
Médica			X	X	X		X
Energia, óleo e gás			X				
Automotiva	X		X	X			
Marinha			X	X		X	
Soldagem e Usinagem	X		X	X		X	
Resistência a corrosão			X	X	X	X	
Altas temperaturas			X	X		X	
Ferramentas e moldes		X	X				
Produtos para consumos	X		X				X

Fonte: DEBROY et al. (2018).

As ligas de alumínio têm um uso mais expressivo nas indústrias aeroespaciais e automotivas, principalmente pela boa relação entre densidade e resistência mecânica (DEBROY et al., 2018; MILEWSKI, 2017). Existem grandes esforços em pesquisas para permitir o uso de uma gama maior de ligas de alumínio nos processos de MA. Contudo, a variedade de ligas utilizadas nos processos de MA ainda é limitada, principalmente pela conhecida baixa soldabilidade das ligas de alumínio (HERZOG et al., 2016; LI et al., 2019).

Os aços, por representarem os materiais metálicos mais comuns dentro da engenharia, e cuja metalurgia e soldagem é bastante dominada, são aplicados em praticamente todas as áreas da MA (HERZOG et al., 2016; MILEWSKI, 2017). Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam um grande potencial na MA, bem como os aços Maraging. Contudo, a combinação de gradientes de temperatura aos quais o material é submetido devido às características do processo, torna a seleção dos parâmetros de deposição (corrente, velocidade de deposição, entre outros) um ponto crítico na manufatura aditiva dos aços, uma vez que taxas de resfriamento muito elevadas podem promover a formação de fases de baixa tenacidade como a martensita não revenida. (DEBROY et al., 2018; MILEWSKI, 2017; STOYANOV et al., 2016).

As ligas de titânio, por sua vez, representam um alto potencial para utilização da MA, pois apresentam excelentes propriedades mecânicas que permitem seu uso em componentes de responsabilidade e possuem uma baixa densidade, o que as

torna atraentes para as indústrias aeronáuticas e aeroespaciais. Devido a boa relação *buy-to-fly* e a excelente resposta ao processo de fabricação camada a camada, a liga Ti-6Al-4V, é uma das ligas mais pesquisadas e aplicadas em MA. (BANDYOPADHYAY e HEER, 2018; MILEWSKI, 2017).

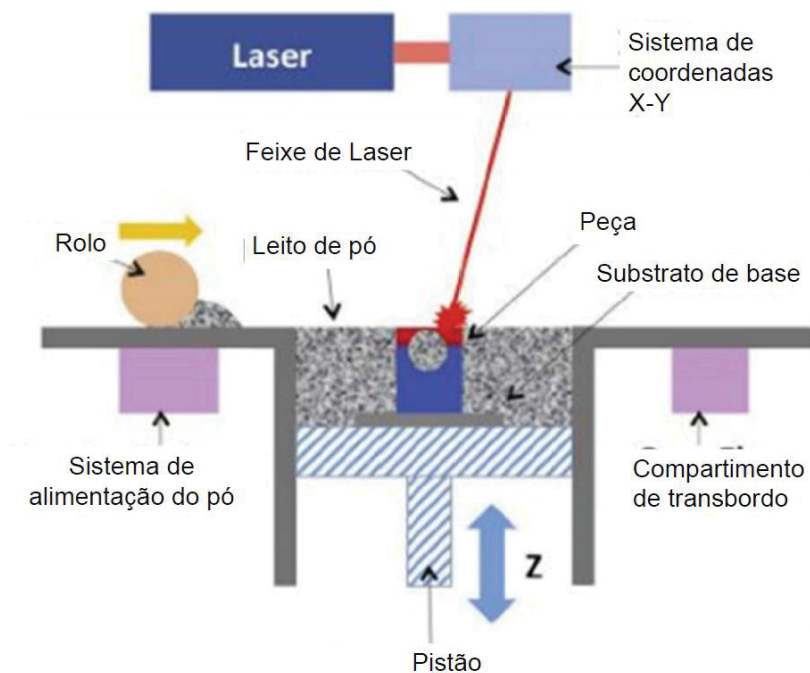
As superligas de níquel são materiais também muito utilizados na fabricação de componentes utilizados em condições de elevada temperatura e pressão. A composição dessas ligas lhes fornece boa resistência a oxidação e excelentes propriedades mecânicas em elevadas temperaturas, o que as tornam extremamente requisitadas em aplicações na indústria química, em turbinas a gás e a vapor. Essas propriedades permitem a aplicação dessas ligas para ações de reparo e construção de componentes através do uso dos processos de MA. (ALBERTI, BUENO e D'OLIVEIRA, 2015; LI et al., 2019; MILEWSKI, 2017).

As ligas de cobalto-cromo e superligas de cobalto também têm ganhado grande visibilidade no mercado da manufatura aditiva devido a algumas propriedades específicas inerentes a esse tipo de material. Apresentam uma alta resistência à fadiga térmica e soldabilidade superior, quando comparadas às superligas de níquel, fator de grande relevância nos processos de MA, bem como revelam grande resistência ao desgaste e à corrosão a quente, propriedades que as tornam muito úteis em aplicações aeroespaciais. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010; LI et al., 2019).

A grande quantidade de materiais que são potencialmente aplicáveis nos processos de manufatura aditiva deve-se, em parte, aos diferentes processos, cada um com suas especificidades, vantagens e desvantagens. Dentre todos os processos, a mesa de fusão e a deposição por energia direta são os comercialmente mais utilizados e serão detalhados a seguir:

- Mesa de fusão: Este processo consiste na utilização de uma fonte térmica para gerar a fusão do pó em uma região pré-determinada do leito de pó presente no equipamento. As fontes de calor mais utilizadas são o laser e o feixe de elétrons, Figura 3 (ALBERTI, SILVA, DA e D'OLIVEIRA, 2014; GIBSON, ROSEN e STUCKER, 2015).

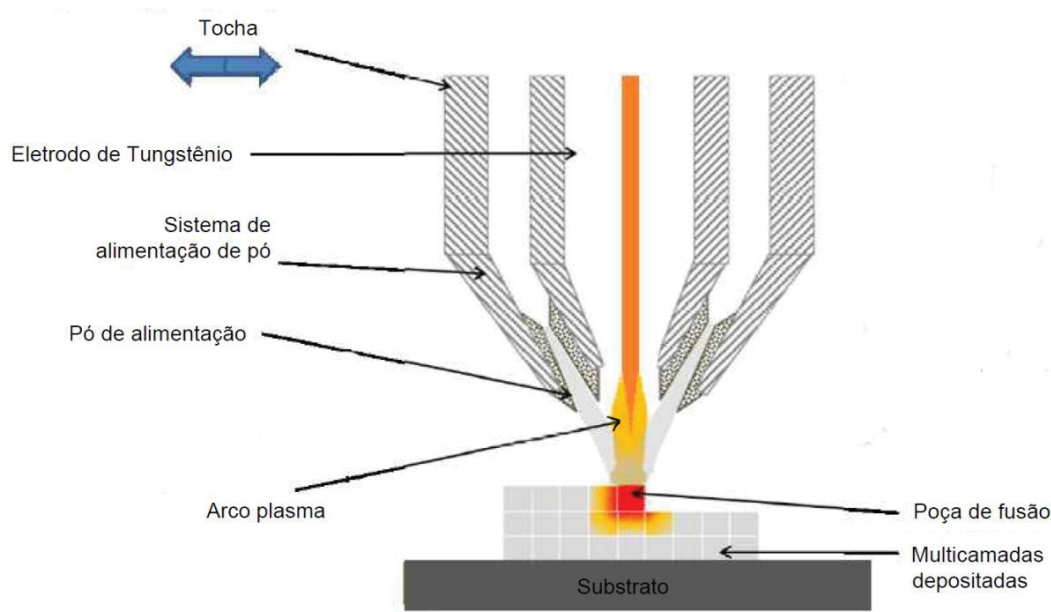
Figura 3 - Esquema geral do processo de MA por mesa de fusão.



Fonte: THOMPSON et al. (2015).

- Deposição por energia direta: O processo de deposição por energia direta (Direct Energy Deposition – DED) baseia-se na utilização de uma fonte de calor direcionada (que pode ser plasma, arco elétrico, laser ou feixe de elétrons), onde ocorrerá a adição de material na forma de pó ou arame diretamente no arco feixe ou na poça de fusão. Esse material fundido é depositado sobre um substrato, o qual pode ser o próprio componente, no caso de uma aplicação de reparo, ou apenas uma base para a construção de um componente novo que poderá ser removida posteriormente, Figura 4 (ALBERTI, BUENO e D'OLIVEIRA, 2016; GIBSON, ROSEN e STUCKER, 2015).

Figura 4 - Esquema deposição de metal, na forma de pó, utilizando o processo de DED por LASER.



Fonte: THOMPSON et al. (2015).

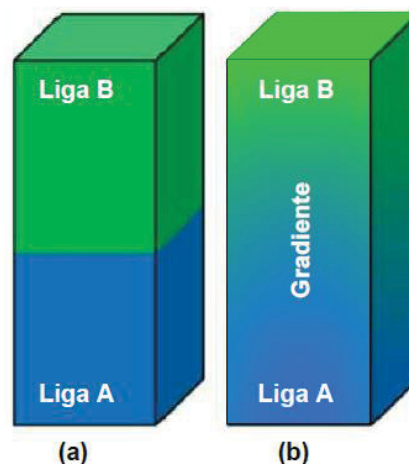
Tradicionalmente, a aplicação de revestimentos, tratamentos térmicos superficiais ou jateamento são as opções para a obtenção de propriedades superficiais diferentes das propriedades da liga. O processo de manufatura aditiva surge como alternativa a esses processos e tem ganhado grande espaço no cenário da engenharia, não somente pela liberdade geométrica, mas pela liberdade metalúrgica que os processos de MA (em especial os processos de deposição por energia direta) fornecem ao componente por meio do controle da composição da peça durante o processo de composição. A construção de componentes camada a camada permite que variações de composição sejam feitas durante o processo de fabricação da peça. Desse modo, o componente pode apresentar propriedades específicas em posições distintas de acordo com a sua funcionalidade e exigências de operação (HOFMANN et al., 2014; TAMMAS-WILLIAMS e TODD, 2017).

Existem, portanto, diversas formas de promover uma alteração localizada de propriedades em uma peça, cada qual com um objetivo específico e buscando melhoria em determinadas propriedades e condições. As principais formas em que o gradiente de propriedades pode ser aplicado serão descritas a seguir.

Segundo Tammas-Williams e Todd (2017), a forma mais comum de promover variação de materiais em um componente é a soldagem direta de dois componentes (Figura 5a). Já com a manufatura aditiva, a deposição camada a camada permite que não haja uma alteração brusca de composição, promovendo uma variação gradual da

mesma (Figura 5b). Esse gradiente composicional permite que haja um gradiente das propriedades físicas e mecânicas, reduzindo a ocorrência de defeitos como trincas devido à variação brusca de propriedades, como ocorre em soldas de materiais dissimilares com microestrutura predominantemente ferrítica para austenítica, por exemplo (DUPONT N., LIPPOLD C. e KISER D., 2009).

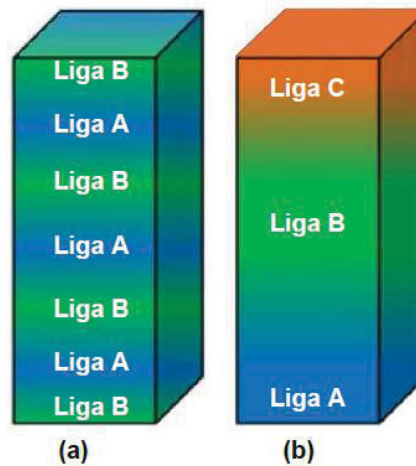
Figura 5 – Esquemas de junção de duas ligas distintas: (a) por soldagem; (b) através do processo de manufatura aditiva com gradiente de composição.



FONTE: Adaptado de HOFMANN et al. (2014).

Em materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica, condutividade elétrica ou magnetismo muito diferentes é ideal que seja feito um gradiente onde as ligas distintas sejam intercaladas de forma sequencial de forma a minimizar o efeito dessas diferenças nas propriedades físicas do material (Figura 6a). Já quando é necessária a utilização de dois materiais que juntos formam fases indesejáveis, é possível, através da manufatura aditiva, introduzir um material intermediário que seja compatível com as duas ligas simultaneamente. Essa técnica torna-se bastante útil, por exemplo, quando são utilizadas ligas de Ferro e Titânio que não apresentam boa compatibilidade (Figura 6b). (HOFMANN et al., 2014; TAMMAS-WILLIAMS e TODD, 2017).

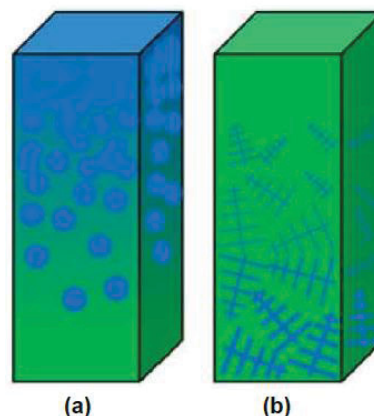
Figura 6 – Esquemas do uso de manufatura para obtenção de gradientes de composição (a) através de intercalação sucessiva; (b) através da adição de uma liga intermediária.



FONTE: Adaptado de HOFMANN et al. (2014).

Como destaque existe também a possibilidade de fabricação de compósitos de matriz metálica através de processos de MA. A adição de compostos cerâmicos junto ao metal base durante a construção do componente permite a formação de um compósito cerâmico de matriz metálica, Figura 7a. O uso de carbeto de titânio e carbeto de tungstênio em ligas de níquel, cobalto e titânio, têm apresentado resultados significativos quando utilizado esse tipo de abordagem (HOFMANN et al., 2014). Outra variável para esse tipo de aplicação consiste na adição de elementos que possam formar diferentes fases com diferentes densidades e propriedades mecânicas ou promover alterações na microestrutura do material de modo a contribuir com as propriedades do componente, Figura 7b.

Figura 7 – Esquemas do uso de manufatura aditiva para (a) formação de compósitos de matriz metálica e (b) obtenção de diferentes fases com a variação da composição na deposição.



FONTE: Adaptado de HOFMANN et al. (2014).

A construção do componente por meio da sobreposição camada a camada amplia o espectro de propriedades que podem ser obtidas em um componente, com o diferencial de que sua construção favorece a integridade da peça, uma vez que essas propriedades são moldadas durante a fabricação do componente e não adicionadas posteriormente como um revestimento ou através de uma junção por soldagem.

O uso dessa estratégia de construção reduz a concentração de tensões residuais e o estresse térmico causado pelo uso de materiais com propriedades distintas (TAMMAS-WILLIAMS e TODD, 2017).

Entretanto, o processo de manufatura aditiva ainda precisa superar grandes desafios para estabelecer-se de forma competitiva frente às manufaturas subtrativas. A complexidade do processo exige um corpo profissional mais especializado desde o processo de concepção da peça até a fabricação da mesma. De mesma forma que devido a fabricação do componente camada a camada, é necessário um conhecimento metalúrgico e estrutural simultâneos, diferentemente dos processos subtrativos em que primeiramente é fabricada a peça base e depois a mesma é trabalhada para a obtenção da geometria final. Por fim, a sequência de ciclos térmicos cujo material é submetido através da deposição de cada camada pode promover alterações microestruturais indesejáveis, o que torna a seleção de parâmetros e a definição da rota de deposição pontos cruciais para o sucesso da MA.

2.2 SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação é um fenômeno de transformação de fase e de estado físico que inclui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A nucleação consiste na formação de um volume estável em meio ao material líquido através de arranjos cristalinos de átomos. O crescimento, por outro lado, traduz-se na forma como esses núcleos crescem até que todo o líquido seja consumido (FILHO e DAVIES, 1978). Durante a solidificação, os dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente, grãos podem estar nucleando enquanto outros já estão na etapa de crescimento. Essa sobreposição de efeitos depende dos parâmetros de solidificação que impactam a taxa de nucleação. Compreender o processo de nucleação e os parâmetros envolvidos é de suma importância para a compreensão da microestrutura do material e, com isso, o controle de suas propriedades mecânicas. Dessa forma, os processos de nucleação e crescimento serão detalhados abaixo.

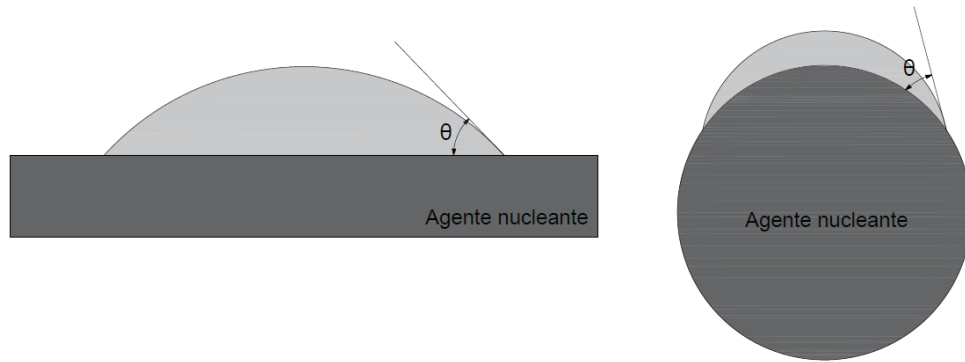
2.2.1 NUCLEAÇÃO

A etapa inicial da solidificação é a nucleação, na qual ocorre a formação de partículas sólidas estáveis em meio ao metal líquido. A taxa de nucleação e a dimensão do raio crítico dessas partículas sólidas influenciam diversas propriedades do material e dependem de características como tamanho de grão, estrutura de grão e distribuição da composição química do material. O processo de nucleação pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. Entretanto a nucleação homogênea depende de condições muito controladas de forma que se apresenta estritamente teórica. O processo de nucleação heterogênea, por sua vez, ocorre em processos industriais de modo que, para melhor entendimento dos fenômenos que levam à formação dos primeiros núcleos sólidos, é importante a compreensão da nucleação heterogênea (KURZ e FISCHER, 1992).

A nucleação heterogênea é caracterizada pela presença de agentes estranhos ao meio líquido cuja tensão superficial participa do balanço energético, reduzindo a barreira de energia necessária para a criação de um volume sólido estável. Nestas condições, os núcleos são formados pela presença da superfície destes agentes, normalmente corpos sólidos e estranhos ao sistema na forma de inoculantes, filmes óxidos, entre outros.

Esse tipo de nucleação depende do ângulo de contato (θ) formado entre o líquido e a superfície sólida, Figura 8. Esse ângulo traduz a molhabilidade do material, parâmetro que está relacionado à afinidade físico-química entre o metal líquido e o agente nucleante, uma vez que, quanto maior o molhamento, maior será a redução da energia necessária para a criação da interface sólido-líquido na formação do núcleo (FILHO e DAVIES, 1978; GARCIA, 2011; KURZ e FISCHER, 1992).

Figura 8 – Esquema do ângulo de contato (θ) em diferentes agentes nucleantes: (a) substrato; (b) partícula sólida.



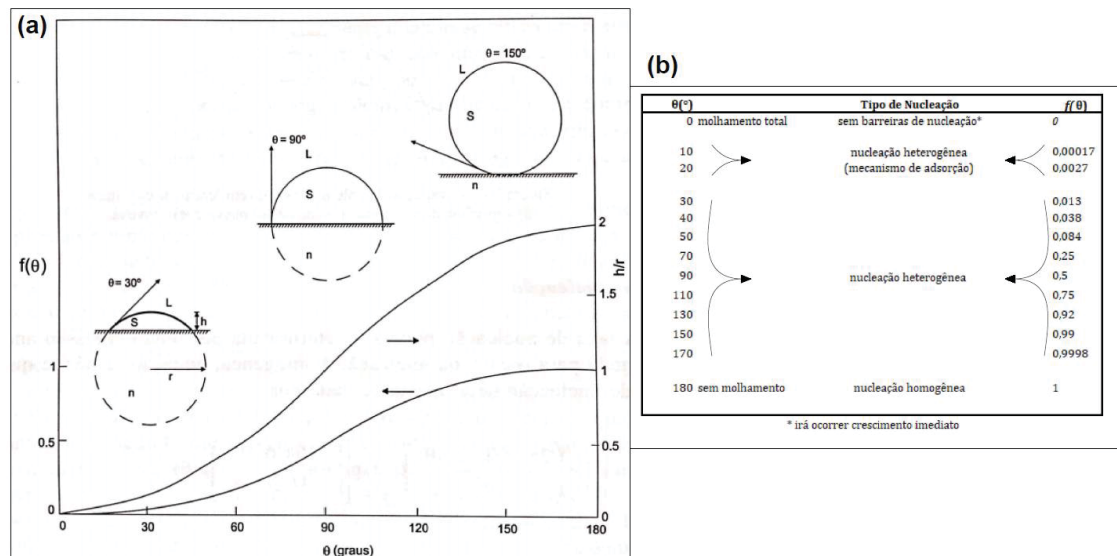
FONTE: O autor (2019)

O molhamento é parametrizado através do fator de forma $f(\theta)$, que representa a contribuição da energia de superfície do agente nucleante no processo de formação de núcleos estáveis, como é possível ser verificado pela equação da energia livre crítica da nucleação heterogênea:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3(L\Delta T)^2} \cdot f(\theta) \quad \text{Equação 1}$$

Para valores de $\theta = 180^\circ$, a variação de energia livre necessária é a mesma da nucleação heterogênea, uma vez que $f(\theta) = 1$. Entretanto, com o aumento da molhabilidade e, conseqüentemente, redução do $f(\theta)$, há uma redução significativa da barreira energia livre de nucleação, Figura 9a.

Figura 9 - (a) Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho da calota esférica em função do ângulo de contato (θ); (b) Valores do fator de forma ($f(\theta)$) em função do ângulo de contato (θ) e os respectivos tipos de nucleação.



FONTE: Adaptado de GARCIA (2011) e KURZ e FISCHER (1992).

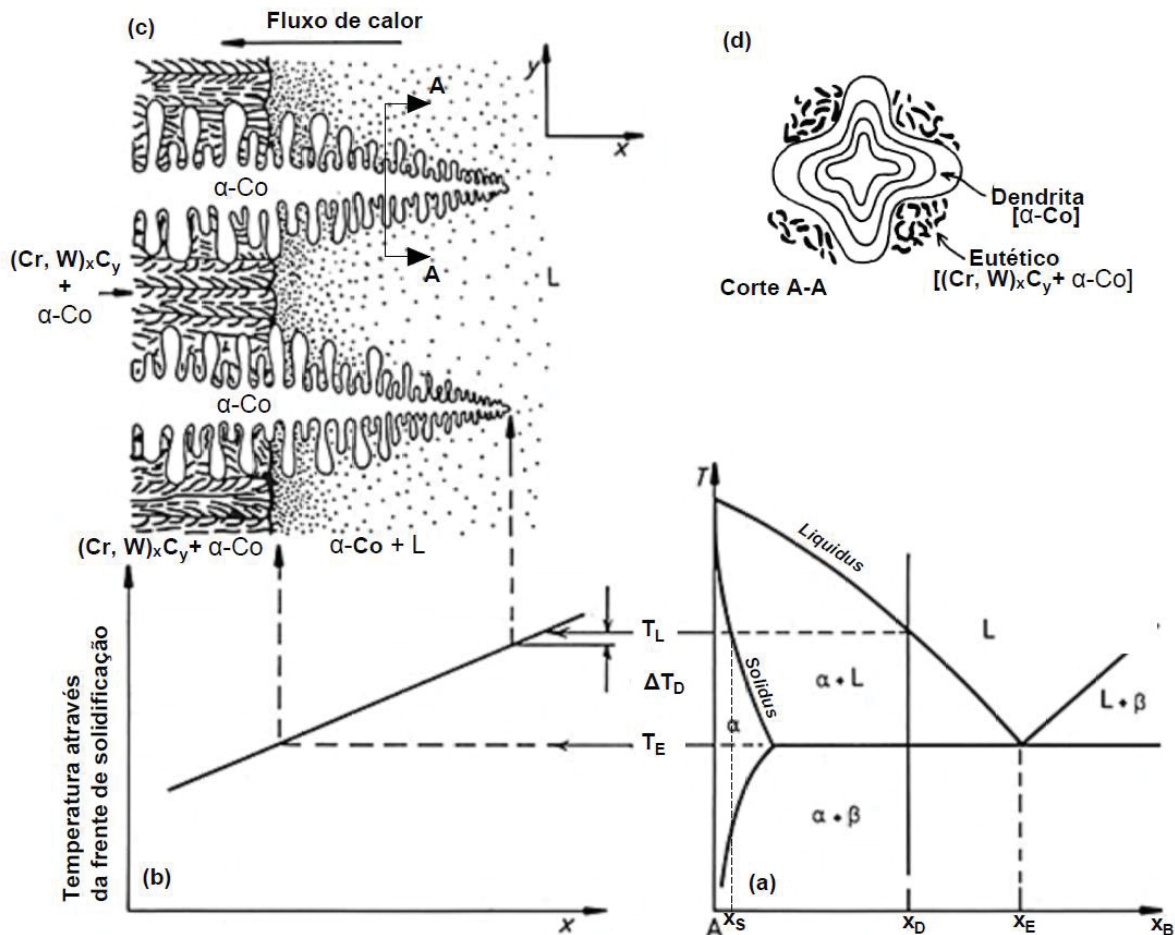
KIM e CANTOR (1994) citam que a teoria de nucleação heterogênea apresenta problemas quando a eficiência de nucleação é muito elevada. Isso significa que, para pequenos ângulos de molhamento ($\theta < 20^\circ$), o fator de forma tende a valores muito baixos (Figura 9b) resultando em ΔG^* próximos de zero. Esse ângulo de molhamento muito baixo dificulta a formação da calota esférica e faz com que o mecanismo proposto anteriormente não seja adequado para avaliar a nucleação. CANTOR e NABARRO (2003) propõem que, para situações onde a catálise de nucleação é muito elevada, o mecanismo responsável pela nucleação passa a ser a adsorção. Esse mecanismo baseia-se no aumento da energia de superfície gerado pela adsorção de um átomo da fase líquida sobre o agente catalisador. A energia de superfície, nesse caso, está relacionada ao balanço energético de diversos fatores particulares ao processo de adsorção como: a energia química envolvida na remoção de átomos da fase líquida e catalítica; a entropia da mistura; a energia de ligação entre os átomos da fase líquida e catalítica; e energia necessária para a criação da superfície entre a fase catalítica e a fase líquida. Esse balanço energético positivo fornece energia necessária para que embriões catalisadores de nucleação passem a atuar como um núcleo estável, dando início ao processo de crescimento.

2.2.2 CRESCIMENTO

Uma vez formado o núcleo (volume estável), inicia-se a etapa de crescimento do sólido. Nesse processo, quando ocorre a solidificação de uma liga metálica monofásica em condições muito controladas ocorre uma distribuição uniforme da composição do material solidificado, fenômeno dificilmente observado em situações reais. Em situações práticas essa distribuição não ocorre de forma homogênea. Os átomos do soluto, nesse caso, são redistribuídos durante o processo de crescimento em função de diversos fatores como o sistema de liga, a termodinâmica da solidificação, a difusão, o super-resfriamento, entre outros (KOU, 2002).

Considerando que o presente trabalho tem como material base de estudo superligas de cobalto, o processo de crescimento será abordado tomando como base a solidificação de uma superliga de cobalto (Co-Cr-W) com uma estrutura dendrítica. Durante o processo de crescimento há o avanço de uma frente de solidificação cuja interface representa a fronteira entre a fase sólida e a fase líquida. Para efeito de simplificação e compreensão do mecanismo de solidificação, será adotado um diagrama de fases binário (Figura 10a). Para uma liga com composição X_D , durante o processo de solidificação haverá um intervalo de temperatura de solidificação ΔT_D , compreendido entre a temperatura do líquido na linha *liquidus* (T_L) e a temperatura do ponto eutético T_E (Figura 10b). O primeiro sólido formado (referente à ponta da dendrita) terá composição referente à composição da linha *solidus* na temperatura T_L (X_s) (Figura 10a). Esse sólido será formado pela fase α -cobalto e, por sua vez, segregará para o líquido os elementos de baixa solubilidade no cobalto como o cromo, o tungstênio e o carbono (Figura 10d). Essa maior concentração de elementos de liga segregados alteram a composição do líquido na frente de solidificação, reduzindo a sua temperatura (fenômeno denominado super-resfriamento constitucional). A composição do líquido seguirá a linha *liquidus* do diagrama de fases. Assim, o último sólido a se formar se aproximará da composição do eutético (Figura 10c). (PORTER e EASTERLING, 1992).

Figura 10 – Esquema simplificado da solidificação de uma liga superliga de cobalto em um gradiente de temperatura: (a) Diagrama de fases considerando o comportamento de uma liga binária; (b) Variação da temperatura através da frente de solidificação; (c) Figura esquemática da frente de solidificação; (d) Secção transversal da dendrita.



FONTE: Adaptado de PORTER e EASTERLING (1992).

O super-resfriamento constitucional promovido pela segregação dos elementos de liga (Cr, W, C, entre outros) do sólido para o líquido desestabiliza a interface de solidificação planar, gerando irregularidade na fronteira sólido/líquido, promovendo com isso outros modos de solidificação. Para que a condição de solidificação planar seja mantida é necessário que o gradiente de temperatura cujo líquido é submetido seja igual ou maior que o gradiente da linha *liquidus*. Essa condição está relacionada com diversos parâmetros de solidificação e é modelada através da relação apresentada na equação 5:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad \text{Equação 2}$$

G , gradiente térmico na interface;

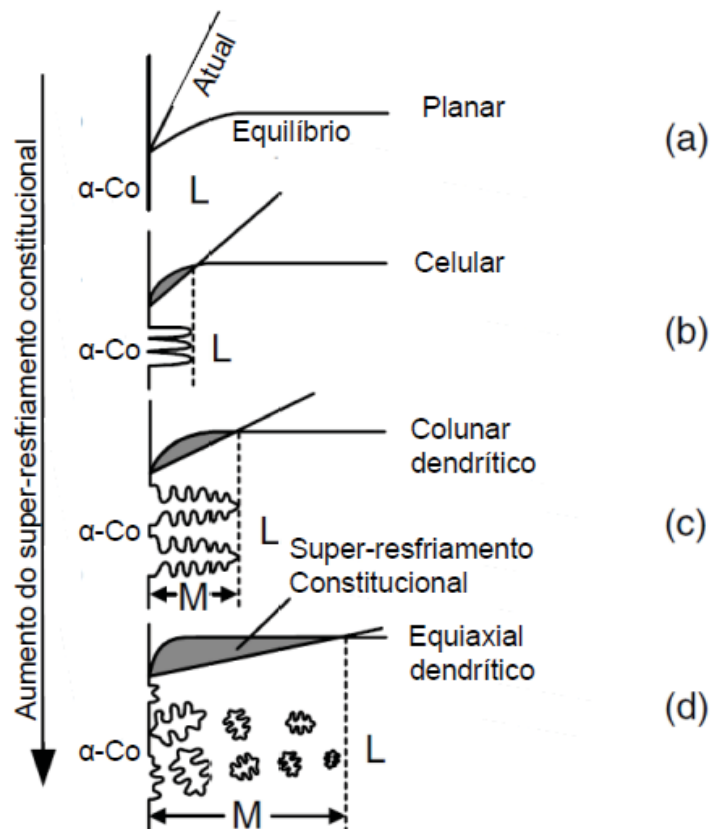
R , velocidade de solidificação;

ΔT , intervalo de temperatura de solidificação da liga (diferença entre a temperatura *liquidus* e *solidus*);

D_L , coeficiente de difusão do soluto no líquido.

A relação entre esses parâmetros influencia de forma significativa a distribuição da composição do material na porção líquida da frente de solidificação, de modo que a alteração do modo de solidificação está ligada ao super-resfriamento constitucional causado por essa diferença de composição entre a fase sólida e líquida, Figura 11.

Figura 11 – Efeito do super-resfriamento constitucional nos modos de solidificação: (a) planar; (b) celular; (c) colunar dendrítico; (d) equiaxial dendrítico.



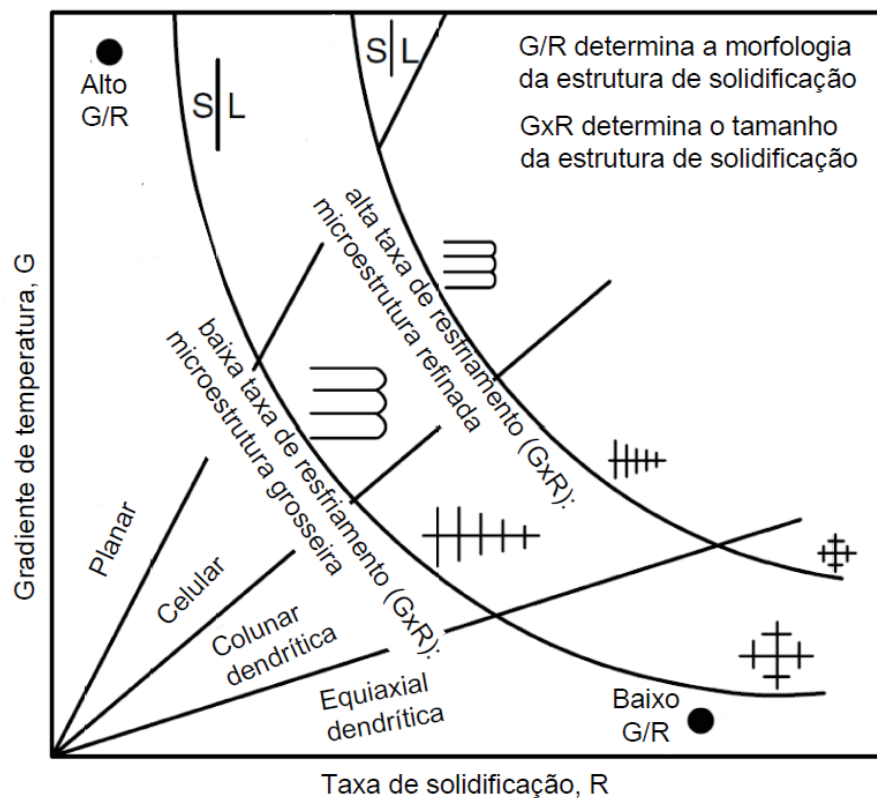
FONTE: Adaptado de KOU (2002).

Algumas relações entre esses parâmetros ajudam a compreender as características microestruturais do material, as quais são estabelecidas como parâmetros de solidificação que têm a função de traduzir o fenômeno físico através de uma aproximação matemática. O parâmetro de solidificação $\left(\frac{G}{R}\right)$, por exemplo, auxilia a prever o modo de solidificação do material, uma vez que quanto maior for a

razão $\left(\frac{G}{R}\right)$ em relação a $\left(\frac{\Delta T}{D_L}\right)$, a interface sólido-líquido será mais estável, favorecendo o modo de solidificação planar.

Em paralelo a isso, o aumento do gradiente de térmico (G) associado a altas velocidades de solidificação (R) facilitam a formação de uma microestrutura mais refinada, por impedir o crescimento das estruturas formadas. Dessa forma, o parâmetro ($G.R$) está ligada ao refino da microestrutura, na qual quanto maior for o produto do gradiente térmico pela velocidade de solidificação maior será o refino observado, Figura 12 (KOU, 2002).

Figura 12 – Efeito dos parâmetros de solidificação do super-resfriamento Constitucional G/R e $G.R$ nos modos de solidificação e refino da microestrutura;



FONTE: KOU (2002).

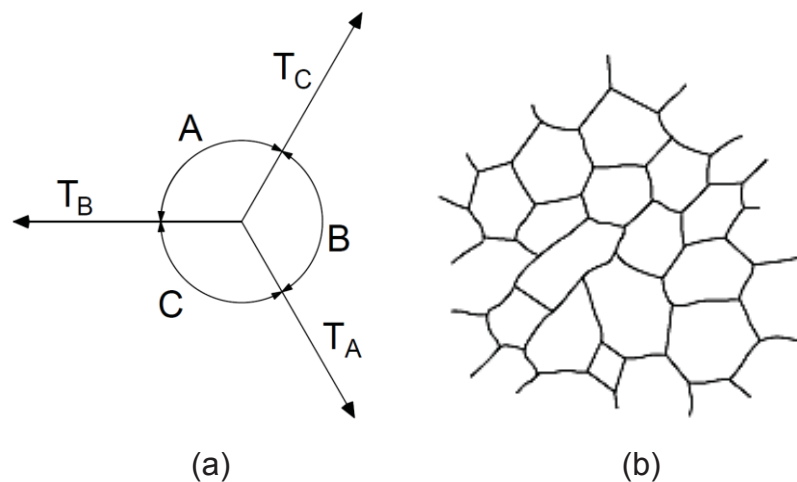
Os parâmetros de solidificação, entretanto, não são os únicos responsáveis pelas características microestruturais do material. A cinética do crescimento de grãos é influenciada por outros fatores que podem agir de modo a tornar a microestrutura mais refinada. Dentre esses fatores destacam-se, para esse trabalho, dois mecanismos: o efeito Zener pinning e o efeito de arrasto por soluto, os quais agem de forma a dificultar o crescimento de grão.

Uma vez iniciado o crescimento dos grãos, o qual está relacionado à criação de uma interface, denominada contorno de grão, grãos de diferentes orientações irão crescer e se encontrar. Os contornos de grão apresentam uma tensão superficial devido à presença de átomos não ligados nos contornos e que, com isso, apresentam maior energia livre do que os átomos arranjados no interior dos grãos. Dessa forma, com o intuito de minimizar essa energia livre, os grãos menores serão consumidos pelos grãos maiores, de acordo com o balanço das tensões superficiais de cada grão. A condição de estabilidade dos grãos refere-se à distribuição de menor energia e relaciona-se com a tensão superficial dos contornos de grão e os ângulos entre os mesmos, da seguinte forma, Figura 13a (SMALLMAN e NGAN, 2013):

$$\frac{T_A}{\sin A} = \frac{T_B}{\sin B} = \frac{T_C}{\sin C} \quad \text{Equação 3}$$

Essa relação indica que, para uma distribuição aleatória dos grãos, o equilíbrio entre os contornos ocorrerá em um ângulo de 120°, e serão formados grãos de formato aproximadamente hexagonal, Figura 13b.

Figura 13 – (a) Figura esquemática dos ângulos entre os contornos de grão e as tensões superficiais na fronteira entre 3 grãos; (b) Esquema da distribuição de grãos aproximadamente poligonal.

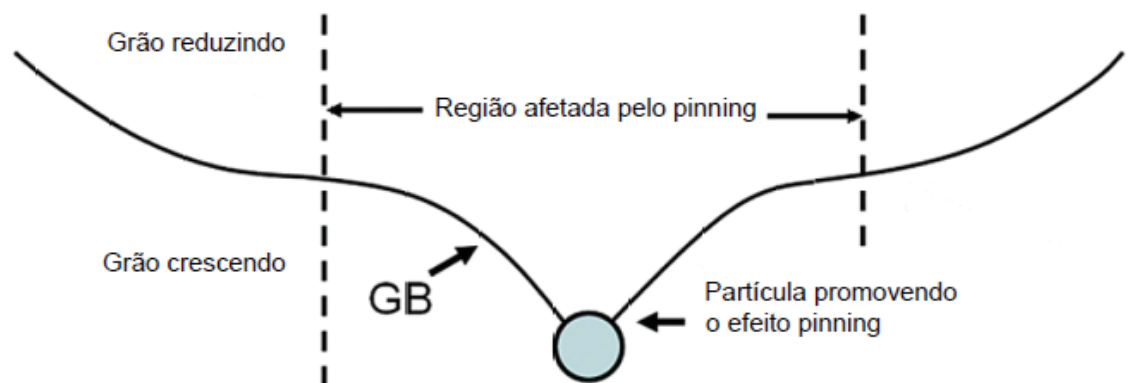


Fonte: SMALLMAN e NGAN (2013).

Partículas como carbeto, por exemplo, atuam como inibidoras desse processo de crescimento de grãos, gerando um efeito de fixação dos contornos (*pinning*), dificultando o crescimento dos grãos maiores sobre os menores. Isso ocorre, porque as partículas presentes na interface dos grãos reduzem a energia dos

contornos de grão por reduzir sua área. Desse modo, para que o contorno consiga ultrapassar a partícula é necessário o aumento da área do contorno, o que exige uma energia adicional que se traduz como uma força de arrasto necessária para superar a partícula precipitada. Esse fenômeno é conhecido como o efeito Zener pinning e é apresentado na Figura 14 (WANG et al., 2017).

Figura 14 – Esquema do efeito Zener *pinning* promovido pela presença de uma partícula precipitada no contorno de grão.



FONTE: WANG et al., 2017.

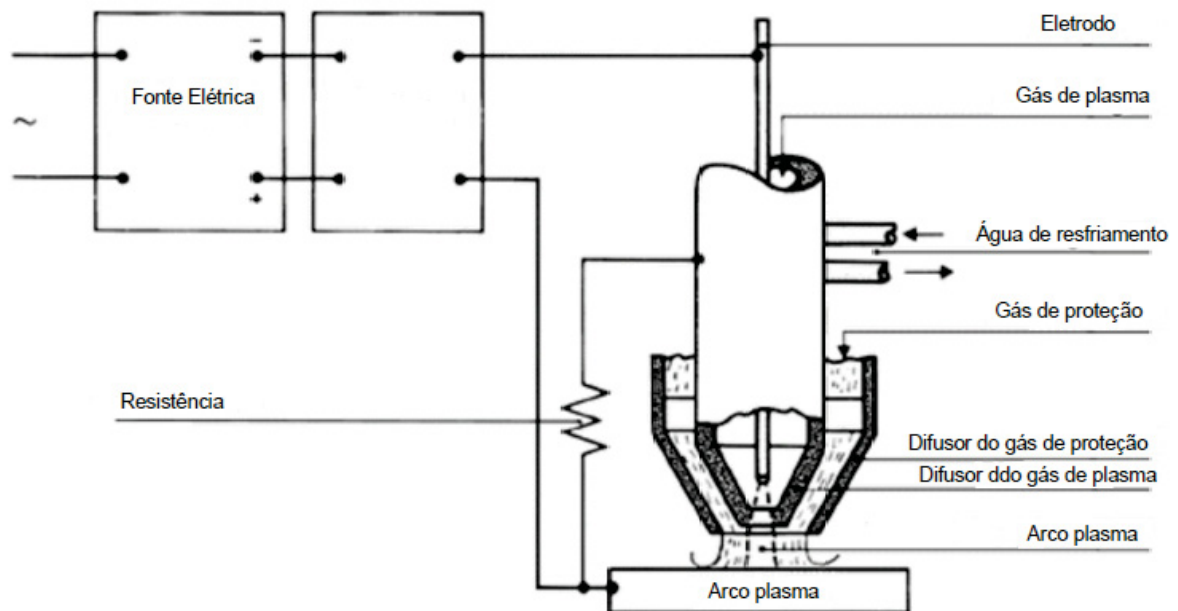
Além disso, a presença de elementos em solução sólida na matriz do material também pode contribuir para dificultar o crescimento dos grãos. CAHN J. W. (1962) e LÜCKE e DETERT (1957) estudaram a influência da presença de impurezas (elementos diferentes do elemento da matriz metálica) e verificaram que a presença desses elementos promove um efeito de arrasto no crescimento de grãos. HILLERT (2004), por sua vez, associa esse mecanismo a dois fenômenos físicos diferentes. O primeiro deles se refere à força de atração existente entre o soluto e a interface que está se deslocando, força que gera uma resistência ao avanço dos contornos de grão. Em paralelo a isso, existe o arrasto promovido pelo atrito entre o átomo de soluto e a matriz, fator que também age dificultando a cinética de crescimento de grãos.

2.3 INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DO MATERIAL DE ADIÇÃO

O processo de deposição por arco plasma transferido (PTA) é um processo de soldagem a arco que utiliza um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio e o metal como fonte de calor para o processo de deposição. Nesse

processo é utilizado um gás de plasma em torno do eletrodo e um gás inerte de proteção, Figura 15 (KOU, 2002; WEMAN, 2012).

Figura 15 – Esquema de deposição por arco plasma transferido



FONTE: WEMAN (2012).

O processo de deposição por PTA gera uma menor zona termicamente afetada e, em geral, promove a formação de microestruturas mais refinadas quando comparado aos processos por arco metal-gás, como o TIG (*Tungsten Inert Gas*), por exemplo. O PTA comporta materiais em diversas configurações como arames e pós. A diferente morfologia do material de adição, por sua vez, influencia de forma significativa nos resultados finais obtidos.

Alberti, Silva e D'Oliveira (2014), estudaram a influência do material de adição no processo de deposição por plasma em superligas de níquel. Para as condições utilizadas, a produtividade obtida com o arame foi maior do que quando utilizado o pó. Contudo, as deposições processadas com o material na condição arame apresentaram uma microestrutura mais grosseira, fato que pode ser justificado pelo maior aporte de calor observado no processo de deposição, uma vez que a condição do material de adição, que apresenta uma razão $\frac{\text{área de superfície}}{\text{volume}}$ menor, exige maior energia para que ocorra a fusão do metal.

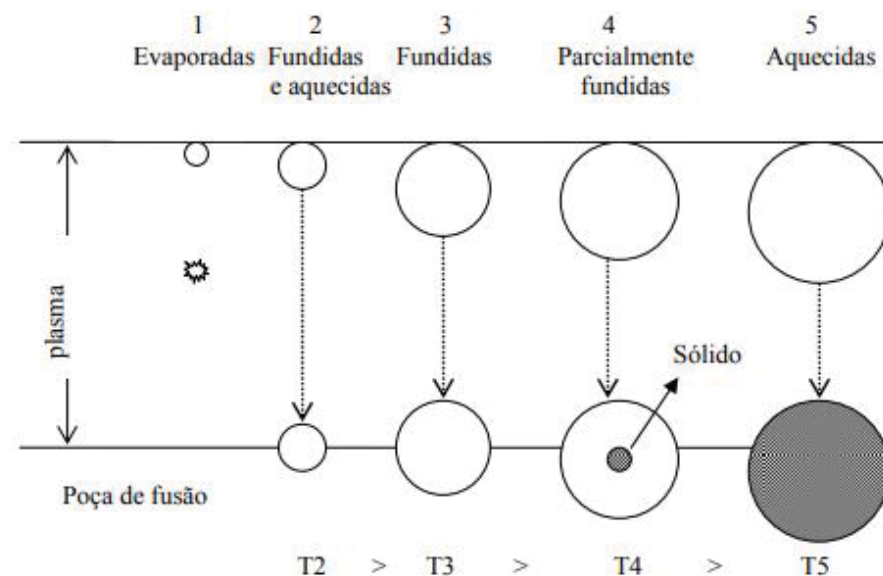
Segundo a literatura, é conhecido que o processo PTA com processamento de materiais na condição de pó gera estruturas mais refinadas (BOND, 2008; CARDOZO et al., 2018; SILVÉRIO e D'OLIVEIRA, 2003). Corroborando com essa

afirmação, Bond et al. (2012) avaliam a relação existente entre a dimensão das partículas adicionadas como material de adição, comparando a deposição por PTA utilizando pó atomizado de uma liga de cobalto e o mesmo material na condição de arame através do processo TIG. Após a análise dos resultados, foi percebido que as deposições por PTA, devido à maior densidade de energia em relação ao processo TIG, resultaram em menores diluições e maiores gradientes térmicos, gerando uma maior velocidade de solidificação que contribuiu para a obtenção de um refino da microestrutura.

Bond (2008) propôs em seu estudo que a energia livre de superfície superior do material na condição pó contribui para a redução da variação de energia de superfície ΔG_s , necessária para a formação de núcleos estáveis. Dessa forma, a energia de ativação (ΔG^*) necessária para a nucleação reduz-se, permitindo que núcleos com menor raio tornem-se estáveis e promovam a formação de novos grãos, o que se traduz na redução do raio crítico do núcleo de solidificação e refino na estrutura de solidificação.

Xibao e Hua, (1998) e Bond (2012) avaliaram o comportamento das partículas atomizadas de diferentes dimensões no processo de deposição por PTA, de modo que podem ser observados 5 tipos de comportamentos, Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem no plasma até a poça de fusão.



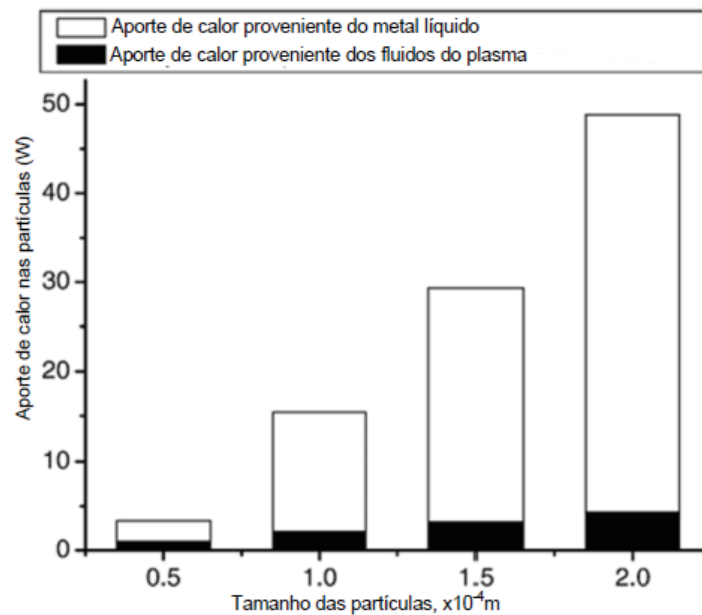
FONTE: BOND (2008).

- 1- Evaporação: para partículas de dimensões muito pequenas, ao atravessar a região central do arco de plasma, as mesmas são evaporadas sem, sequer, atingir a poça de fusão.
- 2- Fusão e super-aquecimento: algumas partículas, ao cruzar o arco, irão fundir e superaquecer, juntando-se à poça de fusão já em estado líquido.
- 3- Fusão: Partículas com dimensões um pouco maiores, ao passar pelo arco do plasma, irão se fundir e atingir a poça de fusão em uma temperatura muito próxima à temperatura de fusão do material.
- 4- Parcialmente fundidas: Partículas com dimensões um pouco maiores, ao atingirem e cruzarem a região de plasma, irão fundir parcialmente, mantendo o seu núcleo em estado sólido o qual, ao atingir a poça de fusão, poderá atuar como um núcleo de solidificação.
- 5- Aquecimento: Partículas com dimensões muito elevadas ou partículas que atravessem regiões de menor temperatura do arco de plasma, poderão sofrer apenas o aquecimento e chegar ainda a atingir a poça de fusão completamente sólida. Essas partículas, em geral, geram defeitos no cordão obtido.

É importante ressaltar que, além da dimensão das partículas, a determinação dos parâmetros de deposição tem grande influência no comportamento térmico do pó na passagem pelo arco de plasma. É esperado que maiores correntes promovam um maior aquecimento do pó e que, com isso, partículas de maior dimensão sejam submetidas à fusão e superaquecimento, reduzindo a quantidade de núcleos de solidificação. Do mesmo modo que a utilização de correntes muito baixas acarretará em uma grande quantidade de partículas não fundidas, aumentando a possibilidade de presença de defeitos no cordão.

A dimensão das partículas também apresenta direta influência na temperatura da poça de fusão. XIBAO et al. (2006) avaliaram o comportamento térmico da superfície da poça de fusão e a relação da temperatura com a dimensão das partículas cerâmicas depositadas por PTA. Foi observado que a maior parte do calor da superfície da poça de fusão é oriunda das partículas fundidas pelo arco plasma e não pelo processo convecção e condução de calor proveniente dos fluidos do plasma. Além disso, foi verificado que o aporte de calor está totalmente relacionado à dimensão das partículas adicionadas de forma que, quanto maior a partícula, maior o aporte de calor, como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Aporte de calor na poça de fusão promovido pela deposição de partículas cerâmicas de B_4C , com uma corrente de 200A.



FONTE: adaptado de XIBAO et al. (2006).

2.4 COMPÓSITOS DE MATRIZ DE COBALTO

Os compósitos de matriz metálica representam uma alternativa aos materiais convencionais para a produção de componentes de alta performance. Dentre os processos de fabricação de compósitos de matriz metálica, os que utilizam pó metálico têm ganhado destaque devido à ilimitada gama de materiais aplicáveis, através da possibilidade de formação da liga *in-situ*² e *ex-situ*³. Os processos de deposição por energia direta passam a ser protagonistas nesse cenário, com destaque para os processos por PTA e Laser (DEUIS, YELLUP e SUBRAMANIAN, 1998; RAWAL e CORPORATION, 2016).

Dentre os materiais mais aplicados para a fabricação de compósitos, as ligas de cobalto se sobressaem no que se refere às aplicações que exigem elevada dureza e resistência ao desgaste. A liga Stellite 6, utilizada nesse estudo, apresenta uma excelente resistência ao desgaste e um bom desempenho mecânico em comparação com as superligas de níquel, além de boa estabilidade mecânica e química em temperaturas elevadas, mantendo sua dureza elevada em temperaturas de até 600°C.

² Ligas metálicas produzidas durante o processamento através da mistura de diferentes metais em diferentes proporções.

³ Ligas comerciais com composição pré-estabelecida e fabricadas anteriormente ao processamento.

Essas propriedades garantem um bom desempenho relacionado ao impacto e à erosão por cavitação, sendo, portanto, uma superliga de grande utilização em componentes de bombas, eixos e revestimentos (KENNAMETAL [BROCHURE], 2018). Sua excelente resistência ao desgaste a torna extremamente atrativa para o uso industrial em componentes industriais e seu comportamento mecânico já foi estudado por diversos autores (FEROZHKHAN et al., 2016; MEETHAM et al., 1981; RAO et al., 2012; SHAHROOZI, AFSARI e KHAKAN, 2018; TRAXEL e BANDYOPADHYAY, 2019). Um estudo mais aprofundado sobre o cobalto e suas ligas pode ser encontrado no ANEXO I.

Estudos relacionados especificamente com a produção de revestimentos de ligas de cobalto utilizando o processamento por PTA indicam que a adição de compostos cerâmicos como WC, TiC e VC geram aumentos significativos na dureza e resistência ao desgaste das ligas. Após exposição a altas temperaturas, os revestimentos mantiveram suas propriedades gerais, indicando uma boa estabilidade microestrutural, inerente às características do processamento por PTA (D'OLIVEIRA, TIGRINHO e TAKEYAMA, 2008; D'OLIVEIRA, VILAR e FEDER, 2002; LIU et al., 2006).

Os trabalhos de Takeyama (2005) e Tigrinho (2005) avaliaram que a presença de 5% de WC em ligas de Stellite não apresentaram variações significativas de dureza e promoveram uma pequena melhora no desempenho ao desgaste. Resultados efetivos com relação a esses parâmetros foram obtidos com uma quantidade de 35% em peso de WC.

Os resultados positivos obtidos na aplicação de partículas de cerâmica como elemento de reforço para fabricação de revestimentos pelo processo PTA abrem horizontes para o uso dos compósitos na manufatura aditiva de forma a fabricar componentes com as respectivas propriedades sem a necessidade de posterior aplicação de revestimento.

2.5 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Visto o potencial uso de compósitos de matriz metálica e o avanço nas pesquisas relacionadas à nanopartículas, iniciou-se o uso da adição de nanopartículas como partículas de reforço em revestimentos, aplicação que tem ganhado grande visibilidade devido aos ganhos de resistência ao desgaste e dureza obtidos com a

adição de quantidades reduzidas desse tipo de material (menos de 5% de porcentagem em peso).

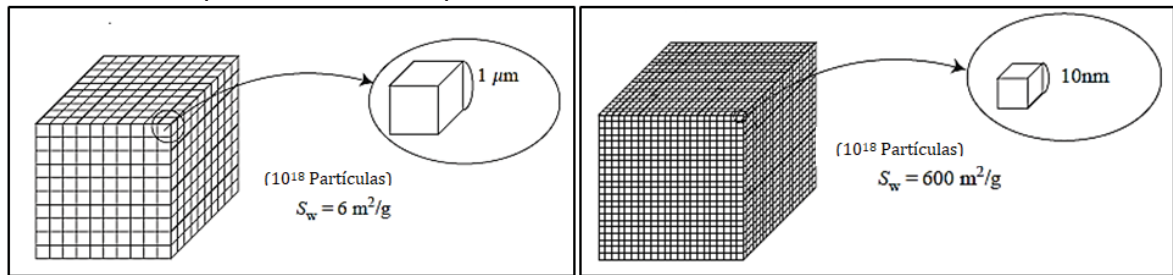
2.5.1 NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas podem ser definidas como quaisquer partículas, cujo tamanho é de ordem nanométrica, ou seja, $10^{-9}m$, ou seja, dependendo do material que está sendo analisado, podem ser consideradas nanopartículas todas as partículas de dimensões entre 1 e 100 nm, pois, a partir dessa dimensão, as propriedades físicas e químicas desses materiais mudam drasticamente quando comparadas com os mesmos materiais em dimensões maiores (GOGOTSI, 2006; HOSOKAWA et al., 2007).

Todas as partículas encontradas na natureza são compostas por átomos ou moléculas, as quais são ligadas por diferentes mecanismos. Para um mesmo material, quanto menor a dimensão da partícula, maior a quantidade de partículas necessárias para formar esse material, o que acarretará em um aumento significativo da área de superfície desse material (GOGOTSI, 2006; HOSOKAWA et al., 2007).

Considerando um material formado por apenas uma partícula de 1g de massa, de formato cúbico de aresta medindo 1cm, a área de superfície desse material corresponderá à soma das 6 faces do cubo, totalizando uma área de superfície de $6cm^2/g$ de material. Caso esse mesmo material passe a ser formado por partículas de aresta 1 μm , cada aresta será formada por 10000 partículas ($1\text{ cm} = 10\,000\ \mu m$) e o cubo será composto por 10^{12} partículas. De forma análoga, se cada partícula passar a ter aresta de 10 nm, o cubo será constituído 10^{18} partículas. A área de superfície que antes correspondia apenas à área de cada face do cubo de 1cm de aresta, passa a corresponder à somatória das áreas das 6 faces das 10^{12} e 10^{18} partícula, culminando em um aumento de 10 000 e um milhão de vezes na área de superfície, Figura 18(HOSOKAWA et al., 2007).

Figura 18 – Representação de um cubo de aresta de 1cm formado por partículas de 1 μm de aresta e sua respectiva área de superfície.



FONTE: HOSOKAWA et al. (2007).

Esse aumento significativo de área de superfície influencia significativamente nas propriedades físicas e mecânicas desses materiais, uma vez que fornece a esses uma grande quantidade de energia de superfície, motivo pelo qual as nanopartículas têm sido cada vez mais exploradas nas diferentes áreas e aplicações (FELDHEIM e FOSS JR, 2002; HOSOKAWA et al., 2007).

Devido ao aumento da razão entre a área de superfície e o volume de material, o ponto de fusão do material tende a ser reduzido, quando na escala nanométrica em relação ao mesmo material em dimensões macroscópicas. O ouro, por exemplo, em partículas de dimensão de 20nm, apresenta um ponto de fusão quase 500°C mais baixo do que o ponto de fusão do material com dimensões macroscópicas. Já com relação às propriedades mecânicas, a dureza dos materiais cristalinos tende a aumentar com a diminuição da dimensão das partículas que compõem a estrutura cristalina do material, do mesmo modo que a resistência mecânica apresenta um aumento significativo quando o material é formado por compostos de escala nanométrica (HOSOKAWA et al., 2007).

2.5.2 REVESTIMENTOS DE NANOCOMPÓSITOS

A aplicação de partículas cerâmicas de dimensão nanométrica para a formação de compósitos de matriz metálica tem gerado excelentes resultados com pequenas quantidades de material cerâmico adicionado. Dentre os resultados observados vale destacar: aumentos de dureza, melhora da resistência ao desgaste, refino da microestrutura e alteração do modo de solidificação (PÉREZ et al., 2012; YU et al., 2019).

Nesse contexto, Acevedo-Dávila et al. (2017) e Claros (2016) estudaram a influência da adição de nanopartículas (carbetos de tungstênio e carbetos de titânio)

na microestrutura e na resistência ao desgaste de ligas metálicas através do processo de deposição por PTA.

Acevedo Dávila et al. (2017) avaliaram a influência de nanopartículas de TiC (nas proporções de 0,5 e 2% em peso) na formação de revestimentos de ligas de cobalto (Stellite 6 e Stellite 12) sobre um substrato de aço ferramenta (AISI D2). Foi verificado que a adição de nanopartículas aumentou a dureza do revestimento de Stellite 6 na ordem de 100HV. Já o aumento de 0,5% para 2% em peso de nanopartículas adicionadas apresentou aumento da dureza de menor magnitude, na ordem de 50HV. Esse comportamento observado está relacionado com a formação de partículas de TiN através da interação das nanopartículas adicionadas com o plasma. O comportamento ao desgaste dos revestimentos condiz com os resultados obtidos nos ensaios de dureza, apresentando uma relação inversamente proporcional entre a quantidade de nanopartículas adicionadas e a taxa de desgaste.

Claros (2016) obteve resultados similares ao avaliar o efeito da adição de nanopartículas de WC em revestimentos de superligas de níquel. Ele observou que a adição de nanopartículas de WC gerou uma resposta significativa com relação à resistência ao desgaste, fenômeno que é resultado do reforço microestrutural gerado pela adição de nanopartículas por meio da formação de fases mais duras, menores e mais dispersas, as quais atuam de forma a impedir o movimentos das discordâncias da matriz, reduzindo a deformação plástica e o desgaste.

A melhor resistência ao desgaste observada com a adição das nanopartículas deve-se ao fato da adição desses componentes promoverem o crescimento e a distribuição uniforme e fina de fases duras, as quais agem de forma a impedir a movimentação das discordâncias. O refino dos grãos, que também pode ser observado, age de forma similar, uma vez que a maior quantidade de contornos de grãos, que representam regiões de maior tensão, também dificulta a movimentação dessas discordâncias, aumentando a resistência ao desgaste (ACEVEDO-DÁVILA et al., 2017).

Os resultados apresentados pelo estudo de Acevedo-Dávila et al. (2017), Claros (2016) e outros autores já citados indicam um aumento na dureza e na resistência ao desgaste de revestimentos modificados através da adição de nanopartículas. Alguns autores comentam também que a adição dessas partículas em revestimentos soldados e até mesmo em peças fundidas geram o refino da microestrutura. Contudo, o mecanismo responsável por esse refino ainda não é compreendido.

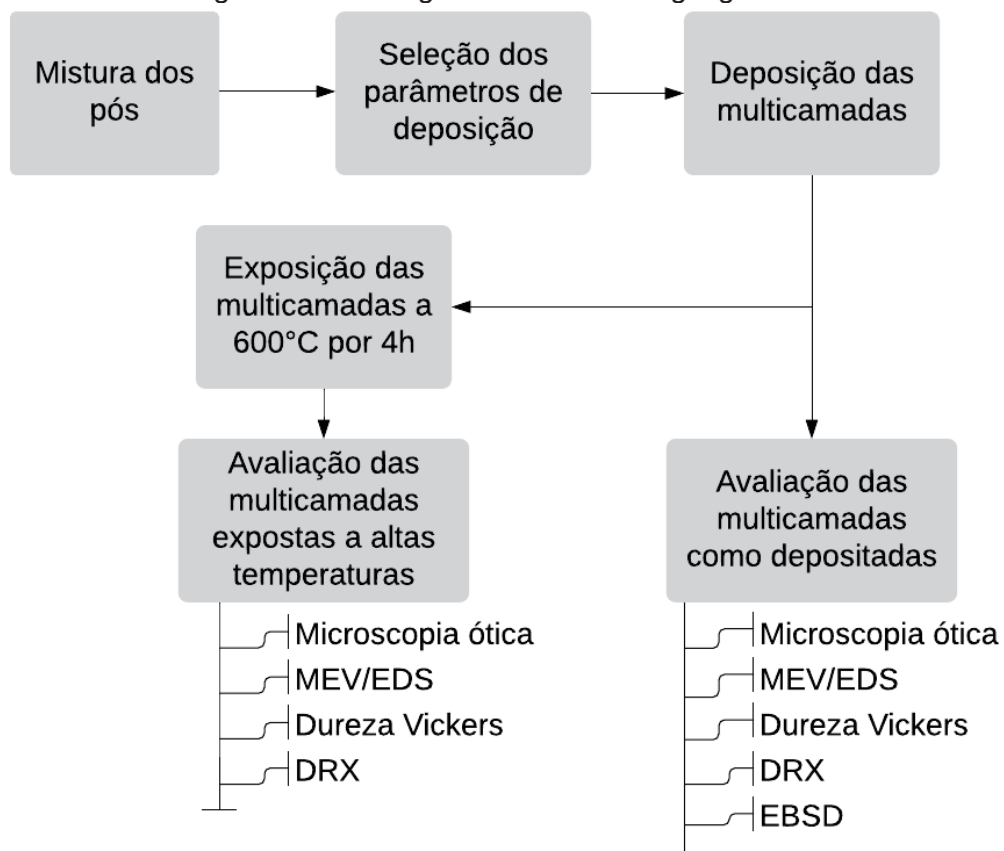
É baseado nesse cenário que o presente trabalho pretende investigar a influência da dimensão de partículas em multicamadas obtidas através de manufatura aditiva de superligas de cobalto.

3 METODOLOGIA

Esse capítulo apresenta a metodologia utilizada na execução do presente trabalho, abordando os insumos e equipamentos utilizados e os procedimentos experimentais aplicados com o intuito de avaliar a influência das micro e nanopartículas de WC em superligas de cobalto.

A proposta metodológica aplicada nesse estudo encontra-se esquematizada no fluxograma apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma da metodologia geral.



FONTE: O AUTOR (2019)

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para a elaboração desse trabalho foram utilizados três materiais distintos, a liga formadora da matriz metálica e o material de reforço composto por partículas cerâmicas de carbeto de tungstênio na escala nanométrica e micrométrica.

A liga da matriz é uma superliga de cobalto, comercialmente conhecida como Stellite™ 6, na condição pó atomizado de granulometria entre 100 e 150µm (catálogo do fabricante), cuja composição é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição da liga Stellite 6.

Composição	Co	Cr	W	C	Ni	Mo	Fe	Si	Outros
(%peso)	Bal.	27-32	4-6	0,9–1,4	<2,0	<1,0	<2,0	<2,0	<1,0
Propriedades	Dureza				Temperatura de Fusão				
	380HV – 490HV				1285°C – 1410°C				

FONTE: DELOROSTELLITE (2008).

Para que fosse possível inferir sobre a influência da dimensão das partículas no processo de fabricação de multicamadas por meio da manufatura aditiva de uma superliga de cobalto, as deposições foram realizadas utilizando materiais similares com granulometrias diferentes, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Característica das partículas de reforço.

Material	Composição	Dimensão	Estrutura Cristalina
Nanopartícula	WC (99,9%)	55 nm	Hexagonal compacta
Micropartícula	WC (94%) – Co (6%)	35 µm	Hexagonal compacta

FONTE: O AUTOR (2019)

A maior parte do desenvolvimento experimental foi executada no laboratório de Manufatura Aditiva e Engenharia de Superfícies da UFPR, onde foram realizados os processos de deposição das multicamadas, a caracterização metalográfica das amostras e as análises com o microscópio ótico confocal, a fim de verificar a microestrutura.

As análises por difratograma de raios X utilizadas para verificação das fases presentes nas multicamadas foram realizadas no laboratório de Óptica de raio X e Instrumentação do departamento de física da UFPR.

A microscopia eletrônica de varredura juntamente com a análise EDS foi utilizada para verificação da microestrutura e avaliação qualitativa da composição química das multicamadas e foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

A análise EBSD foi utilizada para análise do tamanho de grão das multicamadas e foi realizada no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu) da UEPG.

A descrição dos principais equipamentos é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais equipamentos utilizados na pesquisa.

Descrição	Modelo	Marca
Processamento PTA	PTA STARWELD 300	Deloro
Tocha	Excalibur	Kennametal
Microscópio Óptico	BX51	Olympus
Microscopia Confocal	Lext OLS400 3D Laser	Olympus
MEV	VEGA 3	Tescan
EDS	X-ACT	Oxford
Difração de raios-X	XRD-7000	Shimadzu
Microdureza	HMV-2T	Shimadzu
EBSD	MIRA 3	Aztec-Oxford instruments

FONTE: O AUTOR (2019)

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

É importante que a mistura da liga atomizada de cobalto e as partículas de micro e nanocarbeto seja a mais homogênea possível, de forma a minimizar a aglomeração das mesmas. Os processos de misturas adotados diferenciam-se para cada um dos materiais adicionados.

- *Mistura das Micropartículas de WC e a liga atomizada de Stellite 6*

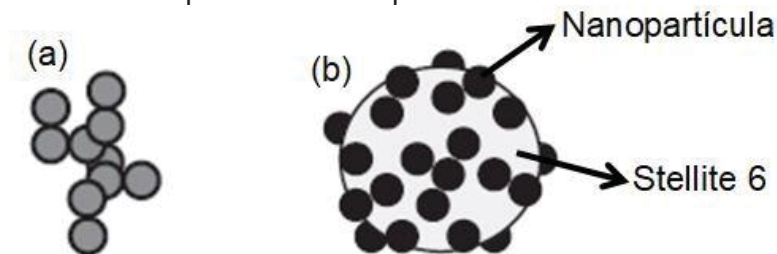
A mistura das micropartículas com a liga de Stellite 6 foi realizada utilizando o misturador em Y de forma que os carbeto adicionados fossem distribuídos uniformemente na liga base. Para tal, os dois materiais foram misturados durante 2h em uma rotação de 15 rotações por minuto.

- *Mistura das Nanopartículas de WC e a liga atomizada de Stellite 6*

A mistura com as nanopartículas requer outro método de mistura pois, devido à alta energia de superfície existente nessa configuração do material, a tendência de ocorrer a aglomeração é maior, Figura 20(a). É importante que as partículas fiquem

aderidas à superfície dos grãos atomizados de Stellite 6 para garantir uma dispersão mais homogênea das nanopartículas, Figura 20(b).

Figura 20 – Representação esquemática da: (a) agregação de nanopartículas (b) dispersão das nanopartículas na superfície de outro material.



FONTE: Adaptado de HOSOKAWA et al., (2007).

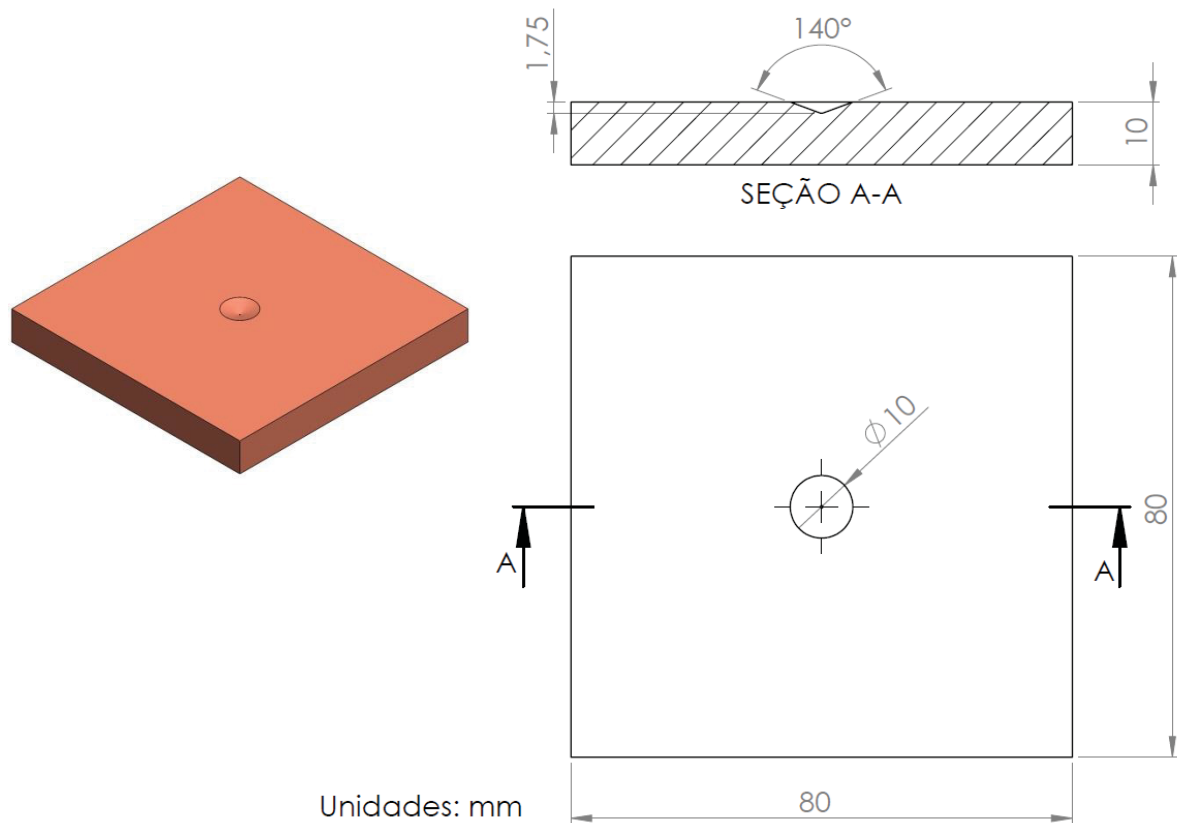
As nanopartículas devem ser desaglomeradas e ter sua energia de superfície reduzida, para então ocorrer a correta agregação das mesmas com o grão atomizado de Stellite 6. Foi adaptada a metodologia descrita por Claros (2016), a qual consiste em 4 etapas:

- I. Manutenção das nanopartículas imersas em álcool absoluto, durante 1h, no aparelho de ultrassom.
- II. Adição da liga metálica (Stellite 6) na solução de álcool e nanopartículas e agitação durante 1h em agitador magnético.
- III. Após a agitação por uma hora, a mistura é posta novamente sob a ação do ultrassom por mais uma hora.
- IV. Por fim, a mistura é levada para secagem, à temperatura de 50°C, para evaporação do álcool.

3.3 DEPOSIÇÕES

As misturas preparadas foram depositadas sobre uma placa de cobre, com um furo cônico, Figura 21.

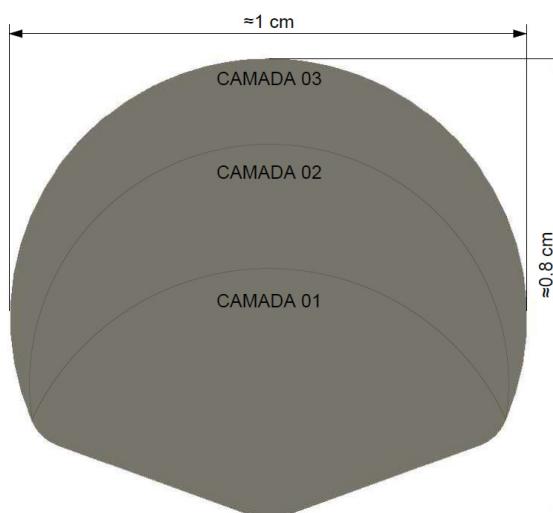
Figura 21 – Figura esquemática do substrato de cobre.



FONTE: O AUTOR (2019)

Para cada condição, foram depositadas três camadas sobrepostas de modo a simular uma condição de manufatura aditiva e permitir a análise em uma região sem influência direta da elevada condutividade térmica do cobre, conforme esquematizado na Figura 22.

Figura 22 – Figura do esquema de deposição do cordão.



FONTE: O AUTOR (2019)

As deposições foram feitas seguindo quatro configurações diferentes, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Configurações das misturas.

Nomenclatura		Configuração (porcentagens em peso)
1	St6	100% Stellite 6.
2	St6-1Mp	99% Stellite 6 + 1% micropartículas de WC.
3	St6-1Np	99% Stellite 6 + 1% nanopartículas de WC.
4	St6-2Np	98% Stellite 6 + 2% nanopartículas de WC.

FONTE: O AUTOR

As diferentes misturas utilizadas tiveram o objetivo de avaliar a influência das partículas sob duas diferentes abordagens. A primeira refere-se à análise da influência da dimensão das partículas utilizadas por meio da comparação entre as multicamadas, sem adição de WC, com adição de 1% em peso de micropartículas e de 1% em peso de nanopartículas. O segundo estudo está relacionado à avaliação da influência do aumento da quantidade de nanopartículas nas multicamadas por meio da comparação entre o uso e 1% e 2% em peso de nanopartículas.

As multicamadas processadas foram avaliadas na condição como depositadas e, a fim de verificar a estabilidade, foram avaliadas após exposição a 600°C (limite de temperatura de trabalho indicada para a liga Stellite 6), durante 6h, com resfriamento no forno.

Foram utilizados os mesmos parâmetros em todas as deposições, a fim de evitar que a variação destes influenciasse na comparação dos resultados. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 7 e foram selecionados com base nos trabalhos anteriores do grupo (TAKEYAMA, 2005; TIGRINHO, 2005) e com auxílio de testes preliminares com a utilização de três correntes distintas: 60A, 80A e 100A. Após a análise dos cordões obtidos, foi selecionada a corrente de 80A, por apresentar os melhores resultados, conforme apresentado no ANEXO II.

Tabela 7 – Parâmetros de deposição.

PARÂMETRO	VALOR
Vazão de gás de plasma (Ar)	2,0 l/min
Vazão de gás de proteção (Ar)	15 l/min
Vazão de gás de transporte (Ar)	1,5 l/min
Taxa de alimentação	10 g/min
Corrente de deposição	80 A
Distância tocha-peça	10 mm

FONTE: O AUTOR (2019)

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MULTICAMADAS

A análise das microestruturas e execução das medições de macrodureza foram realizadas na região central das multicamadas, as quais foram cortadas transversalmente e embutidas em baquelite para o preparo metalográfico.

Todas as amostras foram lixadas com lixas de granulometrias #220, #320, #400, #600, #800 e #1200, respectivamente, alterando a orientação do corpo de prova em 90° a cada alteração de lixa. Por fim, as mesmas foram polidas com alumina 1 µm e atacadas eletroliticamente com solução de ácido crômico (10 g CrO₃, 100 mL H₂O). Para as análises de EBSD, após o polimento em alumina, as amostras foram submetidas a um polimento eletrolítico utilizando o reagente I-4 (700 mL etanol (absoluto), 120 mL água destilada, 100 mL 2-butoxyethanol, 80 mL HClO₄). Os parâmetros utilizados nos polimento e ataque eletrolítico encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de ataque e polimento eletrolítico.

Processo	TENSÃO	TEMPO
Polimento eletrolítico	15V	15s
Ataque eletrolítico	25V	15s

FONTE: O AUTOR (2019)

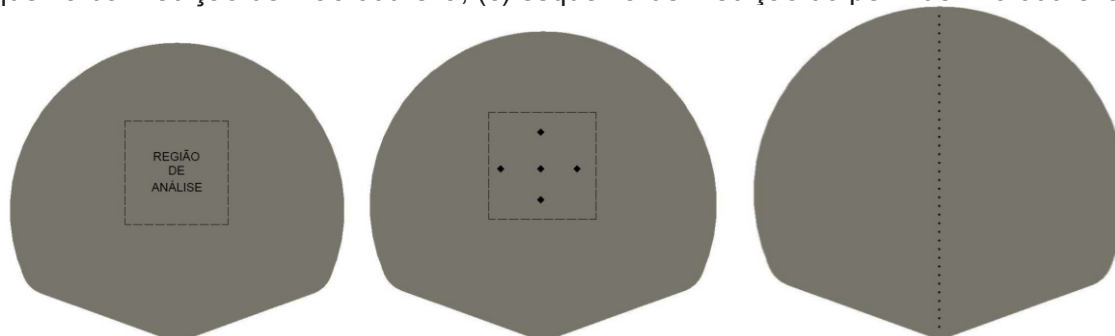
A microestrutura foi avaliada na região central do corte transversal de cada uma das multicamadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o modo de elétrons retroespalhados de forma a acentuar o contraste entre as fases de diferente natureza, Figura 23a.

A análise de difração de raios X foi realizada na região superior do cordão. Primeiramente foi realizada uma varredura com velocidade de $0,5^\circ$ por minuto, na faixa de 30° a 100° , para a verificação dos picos principais. Posteriormente, foi realizada uma varredura mais lenta com velocidade de $0,125^\circ$ por minuto, entre a faixa de 40° a 55° , a qual corresponde aos picos principais dos cordões. Ambas as análises foram realizadas com uma corrente de 20 mA e tensão de 40 kV.

As análises de macro e microdureza foram realizadas utilizando um penetrador Vickers (pirâmide de diamante de 136°) e uma carga de 10kg (HV 10) e 0,3kg (HV0,3) respectivamente.

Para a obtenção de valores médios de dureza da região central analisada foram realizadas 5 medidas de macrodureza com as endentações distando ao menos 0,2 mm entre si (Figura 23b). Ao final foi efetuada uma média aritmética dos valores encontrados e calculado o respectivo desvio padrão dos mesmos. As medições de microdureza foram realizadas para produzir o perfil de microdureza. Para isso foram realizadas penetrações sequenciais do topo até a base da multicamada, com uma distância de $0,250\mu\text{m}$ entre cada marca de penetração, Figura 23c.

Figura 23 – (a) Esquema da região das análises microestruturais das multicamadas; (b) esquema da medição de macrodureza; (c) esquema de medição do perfil de microdureza.



FONTE: O AUTOR (2019)

A região central foi selecionada a fim de evitar a influência do super-resfriamento observado nas regiões inferiores devido à presença do substrato de cobre e também pela maior presença de defeitos nas regiões superiores (como poros e falta de fusão, apresentados no ANEXO II).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme os objetivos propostos anteriormente, esta seção será organizada em dois blocos:

- (i) O primeiro bloco refere-se à caracterização das multicamadas e avaliação da influência da adição das micropartículas e nanopartículas na microestrutura, obtida através de duas abordagens: verificação da influência da dimensão das partículas adicionadas, comparando as multicamadas com micro e nanopartículas; e avaliação da influência da quantidade de nanopartículas adicionadas, comparando as multicamadas com adição de 1% e 2% em peso das nanopartículas.
- (ii) O segundo bloco refere-se ao estudo dos mecanismos responsáveis pelas alterações microestruturais observadas.

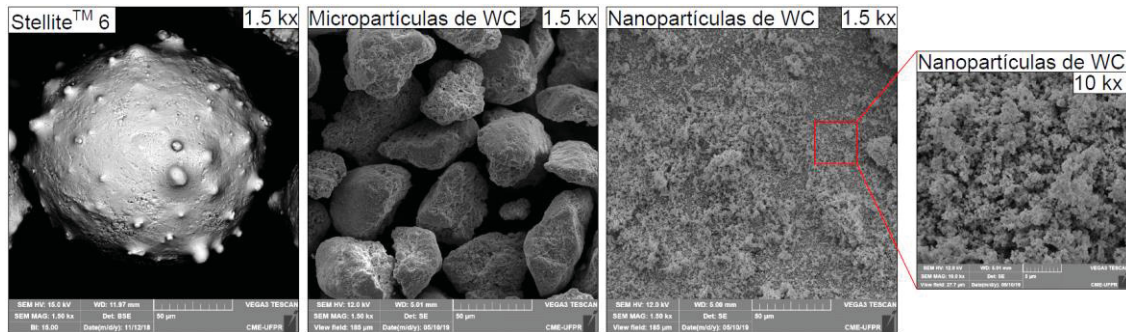
4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE PARTÍCULAS DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO EM REVESTIMENTOS METÁLICOS DE SUPERLIGAS DE COBALTO.

A etapa de mistura dos pós é parte integrante e crucial no processo de fabricação de revestimentos, de forma que toda mistura deve ser homogeneizada com o intuito de garantir um revestimento com as propriedades pré-determinadas por toda sua extensão (HE, 2013).

Os processos para homogeneização da mistura de nanopartículas e micropartículas com a liga atomizada de cobalto diferem entre si pela grande diferença entre a dimensão dessas partículas, Figura 24. Dimensões de mesma ordem de grandeza tornam o processo de mistura entre o material constituinte da matriz metálica - Stellite™ 6 (80 μm de diâmetro) e as micropartículas (35 μm de diâmetro médio) bastante simples e a homogeneização é atingida utilizando o misturador em Y.

A mistura da liga atomizada Stellite 6 com as nanopartículas necessita de um processo diferente para garantir a homogeneização da mistura. Hosokawa et al. (2007) citam em seu handbook sobre nanopartículas que materiais nessa ordem de grandeza apresentam elevada energia de superfície, o que favorece a sua aglomeração.

Figura 24 – Comparação entre as dimensões do pó atomizado de Stellite™ 6, das micropartículas de WC e das nanopartículas de WC.

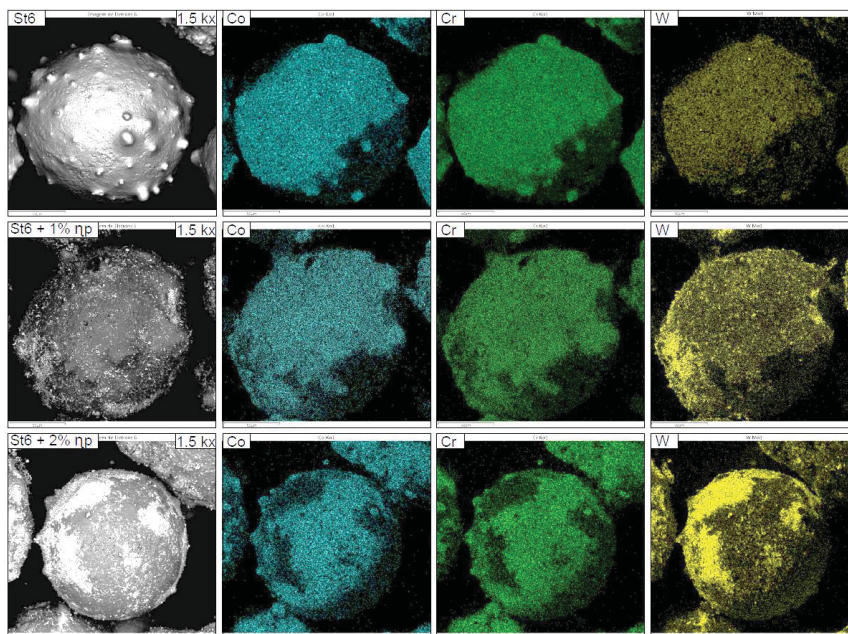


FONTE: O AUTOR (2019)

Para garantir que essa mistura seja satisfatória foi preciso respeitar três etapas: desaglomeração das nanopartículas, adesão das nanopartículas ao pó da matriz e secagem da mistura. O resultado final é a aglomeração das nanopartículas ao redor do pó atomizado e Stellite 6, Figura 25.

É possível observar a distribuição homogênea dos elementos Cobalto, Cromo e Tungstênio na análise do pó atomizado sem mistura. Já nas misturas com as nanopartículas é observada uma adesão das mesmas ao redor da superfície do pó da liga de Co na forma de aglomerações. Essa aglomeração junto à superfície dos pós garante a distribuição homogênea das nanopartículas durante a deposição das multicamadas.

Figura 25 – Análise de MEV e EDS de partículas de St6; de partículas de St6 + 1Np; e de partículas de St6 + 2Np.



FONTE: O AUTOR (2019)

Com as misturas homogeneizadas foi realizado o estudo referente aos parâmetros de deposição, o qual se encontra detalhado no anexo II.

Definidos os parâmetros de processamento, as multicamadas foram avaliadas quanto à microestrutura de solidificação, as quais apresentaram um comportamento semelhante em todas as condições utilizadas. As multicamadas apresentaram três modos de solidificação identificados na seção transversal: na região próxima a base de cobre uma solidificação celular; afastando-se do substrato a estrutura observada é colunar dendrítica; na região do topo dos cordões apresenta-se como solidificação dendrítica.

A elevada taxa de resfriamento promovida pelo substrato de cobre induziu um elevado gradiente de temperatura (G), o qual foi responsável pela alteração do comportamento de solidificação. Segundo Kou (2002), os diferentes modos de solidificação de ligas metálicas estão relacionados com o super-resfriamento constitucional e térmico. O modo de solidificação altera-se de planar para celular para colunar dendrítico e para dendrítico equiaxial de acordo com o aumento do super-resfriamento constitucional.

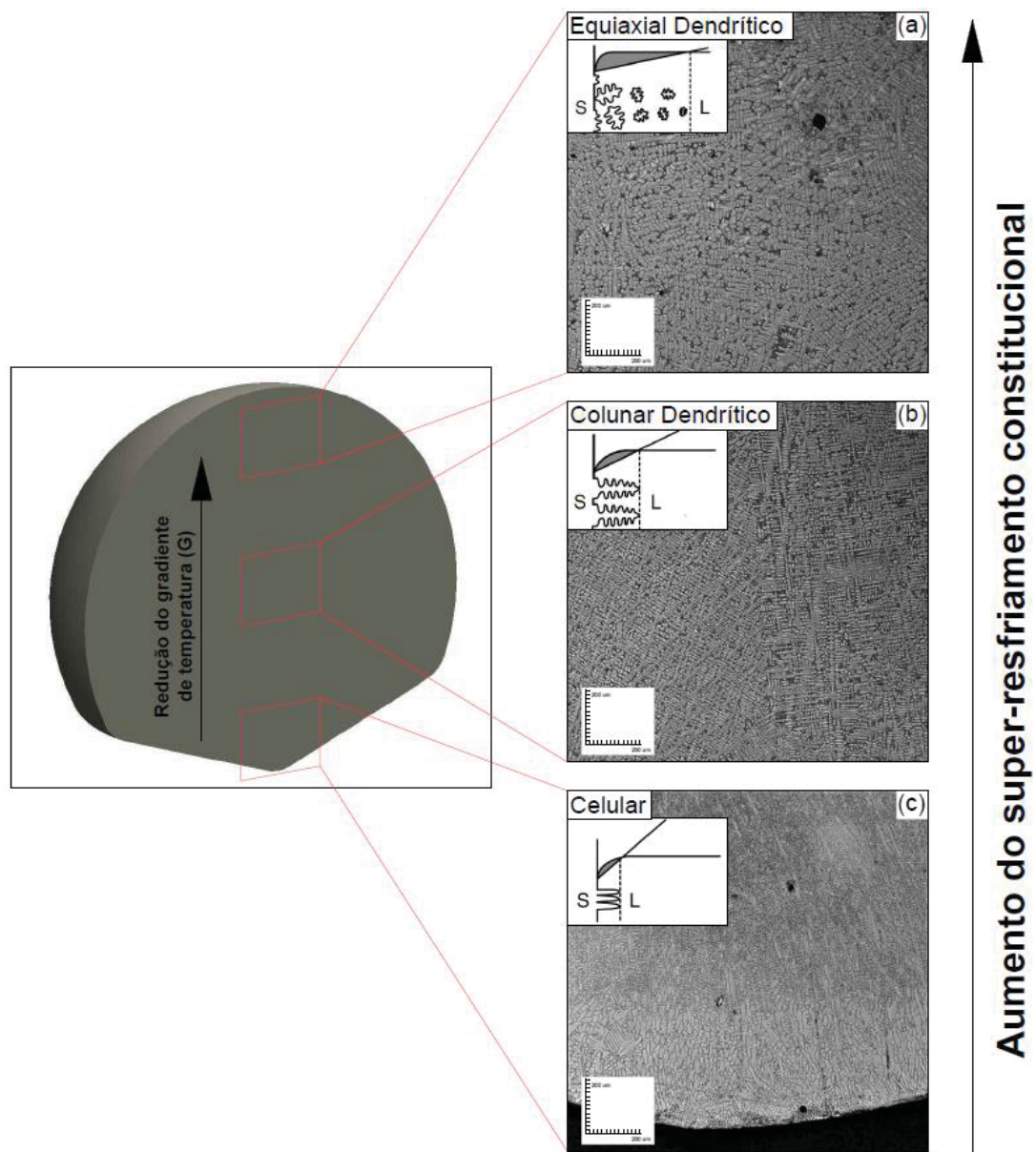
O super-resfriamento constitucional está relacionado com o gradiente térmico (G) na frente de solidificação, a velocidade de solidificação (R), o intervalo de

solidificação da liga (ΔT) e o coeficiente de difusão do soluto (D_L), sendo que a condição para evitar o super-resfriamento constitucional e promover uma solidificação planar está relacionada a esses parâmetros da seguinte forma (KOU, 2002b; ROBERTW. MESSLER, 1999):

$$G \geq \frac{R\Delta T}{D_L} \quad \text{Equação 3}$$

Uma menor velocidade de solidificação associada ao menor intervalo de solidificação da liga faz com que o gradiente térmico impeça a segregação de soluto do sólido para o líquido, evitando com isso o super-resfriamento constitucional. A presença do substrato de cobre gerou um elevado gradiente de temperatura nas regiões próximas ao substrato, região em que o super-resfriamento térmico foi mandatório frente ao resfriamento constitucional no mecanismo de solidificação, minimizando a segregação de elementos de liga na frente de solidificação, promovendo um crescimento celular. Contudo, com o avanço da frente de solidificação e, conseqüentemente, com o afastamento da região líquido-sólido do substrato, a taxa de resfriamento é reduzida, reduzindo o gradiente térmico (G) e promovendo a segregação de soluto na frente de solidificação. Por outras palavras, o super-resfriamento constitucional passa a prevalecer e altera o modo de solidificação de celular (Figura 26c) para colunar dendrítico (Figura 26b) e, posteriormente, para dendrítico (Figura 26a).

Figura 26 – Detalhe dos diferentes modos de solidificação apresentados nas multicamadas depositadas sobre o substrato de cobre: (a) crescimento equiaxial dendrítico; (b) crescimento colunar dendrítico; (c) crescimento celular.

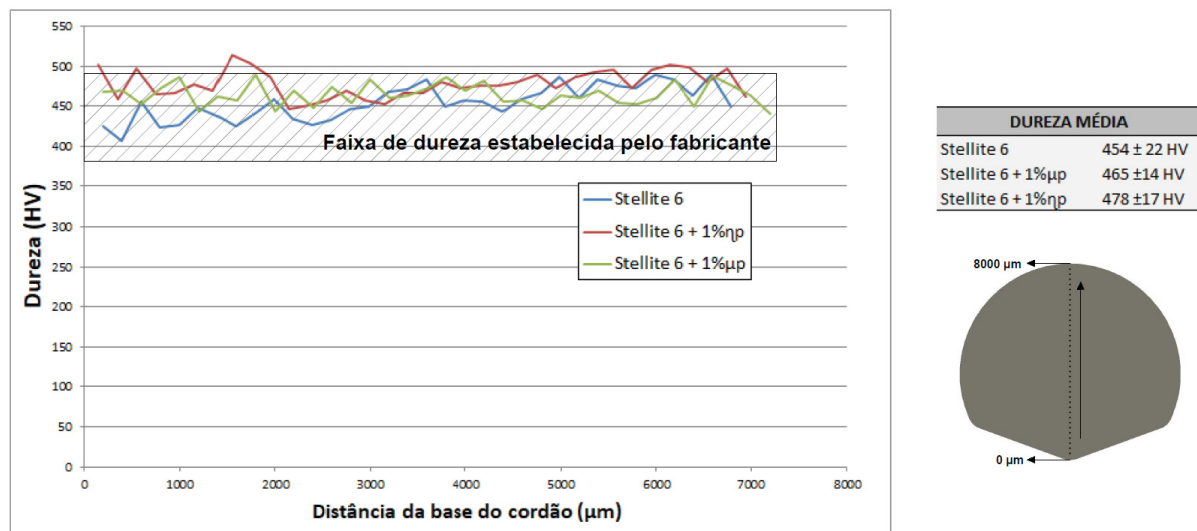


FONTE: O AUTOR (2019)

A alteração do modo de solidificação não promoveu alterações significativas na dureza do material, e os perfis de microdureza apresentam valores semelhantes desde a região próxima ao substrato até a região do topo, com erros correspondentes a no máximo 5% do valor médio da dureza do perfil (para o caso das multicamadas sem adição de partículas de WC). As multicamadas sem adição de partículas de carbetto de tungstênio e com a adição de 1% de micropartículas apresentaram todos os valores de dureza dentro da faixa estabelecida pelo fabricante (Tabela 3). Já a multicamada com a adição de 1% de nanopartículas apresentou algumas regiões com

dureza levemente superior à faixa estabelecida pelo fabricante para esta liga, Figura 27.

Figura 27 – Perfil de microdureza das multicamadas: sem adição de partículas de WC(azul); com adição de 1% de micropartículas (verde); com 1% de nanopartículas (vermelho).



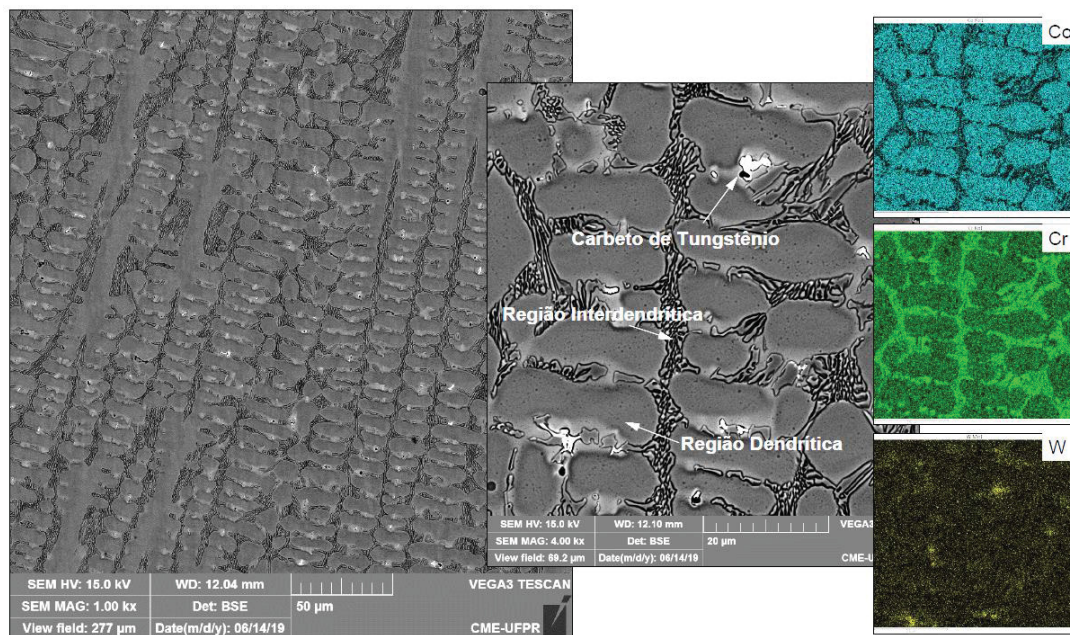
FONTE: O AUTOR (2019)

Analisando os valores da média da dureza do perfil é possível verificar que a multicamadas com adição de nanopartículas de WC apresentaram uma dureza média de $478 \pm 17\text{HV}$, valor que supera a multicamada com adição de 1% de micropartículas ($465 \pm 14\text{HV}$) e sem adição de partículas de reforço ($454 \pm 22\text{HV}$). Entretanto, considerando o desvio padrão e os respectivos erros, os valores podem ser considerados praticamente equivalentes, Figura 27. As pequenas variações de dureza observadas são consistentes com a pequena quantidade de material adicionada (1% de WC) que não altera a composição do material de forma a retirá-lo de sua faixa de composição patenteada, apresentada na Tabela 3 e, portanto, não afeta de forma significativa a dureza. Contudo, essa pequena quantidade de material adicionada apresenta alterações significativas na microestrutura e nos mecanismos de solidificação.

Com o intuito de identificar o impacto da adição de partículas de carbeto de tungstênio foi selecionada a região central das multicamadas para avaliar as alterações microestruturais promovidas pela adição das partículas de reforço de WC, região que apresentou uma microestrutura composta de mesmas fases em todas as

sobredeposições avaliadas. A microestrutura na região central é composta por dendritas ricas em cobalto, com tungstênio, cromo e outros elementos em solução sólida. Entre as dendritas ocorreu a formação do microconstituente eutético com carbeto de cromo do tipo $M_{23}C_6$ e a fase α do cobalto. É observada também a formação de uma fase de carbeto de tungstênio na região interdendrítica, Figura 28.

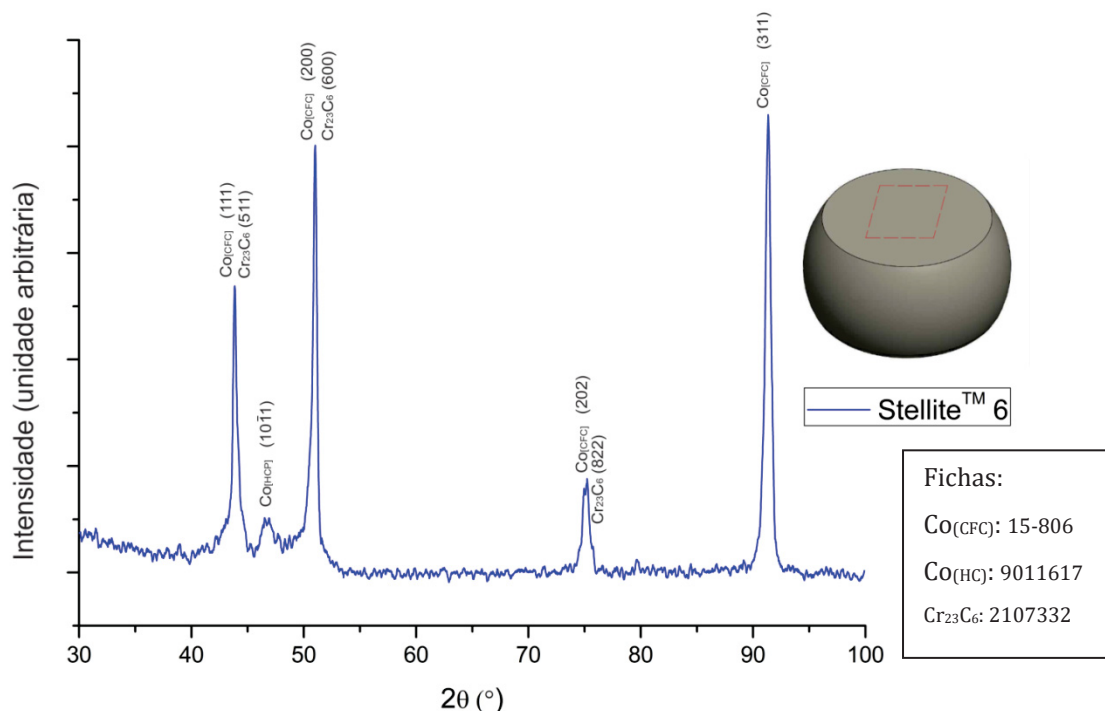
Figura 28 – Microestrutura da liga Stellite™ 6, observada no revestimento sem a adição de partículas de reforço com aumento de 1kx e 4kx, respectivamente, juntamente com os mapas de composição química dos principais elementos (Co, Cr, C, W).



FONTE: O AUTOR (2019)

O difratograma apresenta um comportamento coerente com observado nos mapas de composição, uma vez que indica a presença de Cobalto tanto de estrutura cúbica de face centrada (CFC) como de estrutura hexagonal compacta (HC) e juntamente com os picos do cobalto (CFC) os picos referentes ao $Cr_{23}C_6$ promoveram um alargamento destes picos (Figura 29).

Figura 29 – Esquema da região de análise e difratograma de raio X do revestimento de Stellite™ 6 sem a adição de reforço.



FONTE: O AUTOR (2019)

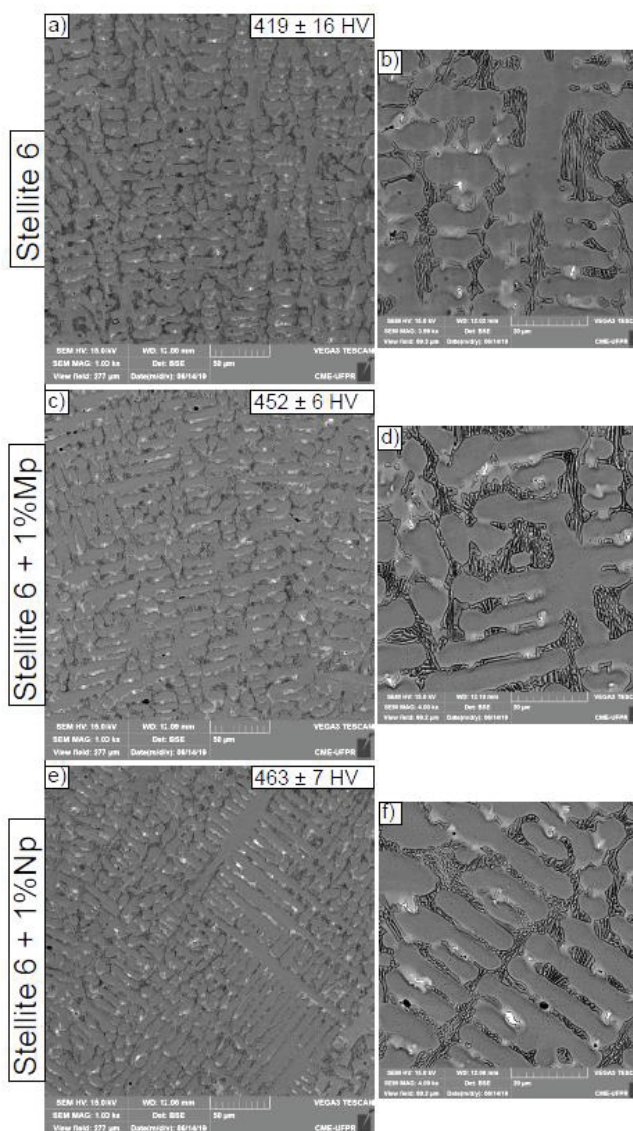
Na comparação entre as condições sem adição de WC e com a adição de 1% de WC, nas dimensões micro e nanométrica, uma análise qualitativa da microestrutura indica que a inclusão de nanopartículas nas multicamadas promoveu um refino da microestrutura. As multicamadas com adição de 1% de nanopartículas apresentaram uma microestrutura mais refinada medida pela distância entre braços interdendríticos, quando comparados com as deposições sem adição de reforço e com a adição de 1% de micropartículas, Figura 30.

A redução da distância entre braços interdendríticos é um indicativo para que tenha ocorrido uma redução nos tamanhos de grão. Cheng (2000) estudou os mecanismos de refino de grão associados à adição de Boro em ligas de TiAl, contexto no qual observou que o refino promovido pela adição das partículas de Boro reduziu tanto o tamanho dos grãos como o espaçamento do braço interdendrítico.

É possível observar, de forma qualitativa um aumento na quantidade de carbeto de tungstênio formados na solidificação das multicamadas. As multicamadas com a adição de nanopartículas de WC apresentaram uma maior dispersão dos carbeto quando comparado com as multicamadas com adição de microcarbeto. Essa maior dispersão dos carbeto obtida nas multicamadas favorece a melhora da resistência ao desgaste, como foi observado por Acevedo-Dávila et al. (2017) em

trabalho sobre adição de nanopartículas de TiC em revestimentos de superligas de cobalto.

Figura 30 – Comparação entre as microestruturas obtidas nos revestimentos e distribuição de carbeto nas multicamadas: sem adição de partículas de reforço; com adição de 1wt% de micropartículas de WC; e com adição de 1wt% de nanopartículas de WC.



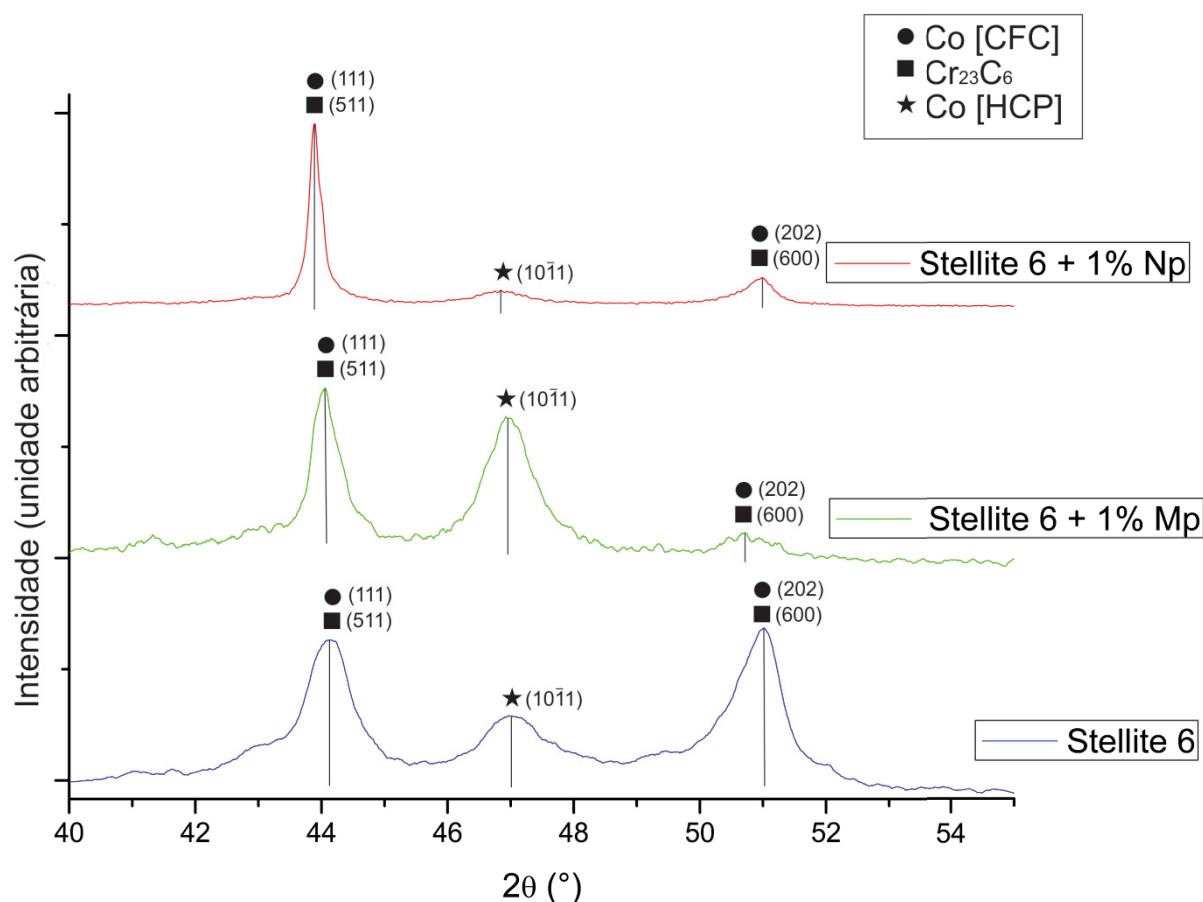
FONTE: O AUTOR (2019)

Uma avaliação mais generalizada da dureza do material é dada por medidas de macrodureza, que permitem eliminar possíveis influências da diferença da dureza entre as regiões dendrítica e interdendrítica. As multicamadas fabricadas com adição de partículas de WC apresentaram um aumento de dureza, independente da dimensão das partículas. As multicamadas processadas sem reforço apresentaram uma dureza média na região central de $419 \pm 16 HV$, a adição de micropartículas

promoveu um aumento para $452 \pm 6 HV$, assim como a adição de nanopartículas incrementou a dureza, atingindo $463 \pm 7 HV$. Os resultados obtidos através do ensaio de macrodureza Vickers são consistentes com os valores observados nos ensaios de microdureza, uma vez que se mantêm dentro da faixa de dureza estabelecida pelo fabricante. Além disso, a maior área correspondente às indentações permite uma avaliação mais homogênea da dureza e o aumento de dureza obtido nas multicamadas com adição de WC está relacionado com a maior quantidade de carbeto de tungstênio formados nessas condições. Esse aumento de dureza está relacionado ao efeito de aumento de resistência *Orowan Strengthening Effect*, que consiste no aumento da resistência mecânica devido à precipitação de carbeto que atuam de forma a dificultar a movimentação das discordâncias (LI e XU, 2018b). Os resultados obtidos vão de encontro ao que já foi observado por outros autores como Acevedo-Dávila et al. (2017) e Claros (2016), os quais verificaram um pequeno aumento de dureza associado ao refino da microestrutura gerado pela adição de 1 e 2% em peso de nanopartículas em revestimentos de superligas de cobalto e níquel, respectivamente.

O refino da microestrutura observado pode estar relacionado à variação obtida nos resultados de análise por DRX. É nítida uma diferença de textura do difratograma de raio X das multicamadas processadas com a adição de nanopartículas em comparação com as demais multicamadas. Essa diferença de textura pode ser consequência do refino da microestrutura, uma vez que a textura é dependente da orientação cristalográfica dos grãos, Figura 31.

Figura 31 – Comparação entre os difratogramas de raio X das multicamadas de Stellite 6, Stellite 6 + 1% micropartículas e Stellite 6 + 1% de nanopartículas com varredura de 0,125°/min na faixa de 40° a 55°.



FONTE: O AUTOR (2019)

É nítido que nas multicamadas compostas apenas por Stellite 6 há um maior alargamento dos picos principais. Os picos referentes ao carbeto de cromo (Cr₂₃C₆) e a matriz de cobalto sobrepõe-se de modo que esse alargamento pode estar, em partes, relacionado a essa sobreposição. Para uma melhor compreensão desse alargamento faz-se necessário um estudo mais aprofundado e levantamento de novos difratogramas. Contudo, para os resultados preliminares obtidos sustentam o fato de haver uma alteração entre as multicamadas processadas sem reforço e com a presença de nano e micropartículas, indicando alterações metalúrgicas nesse material.

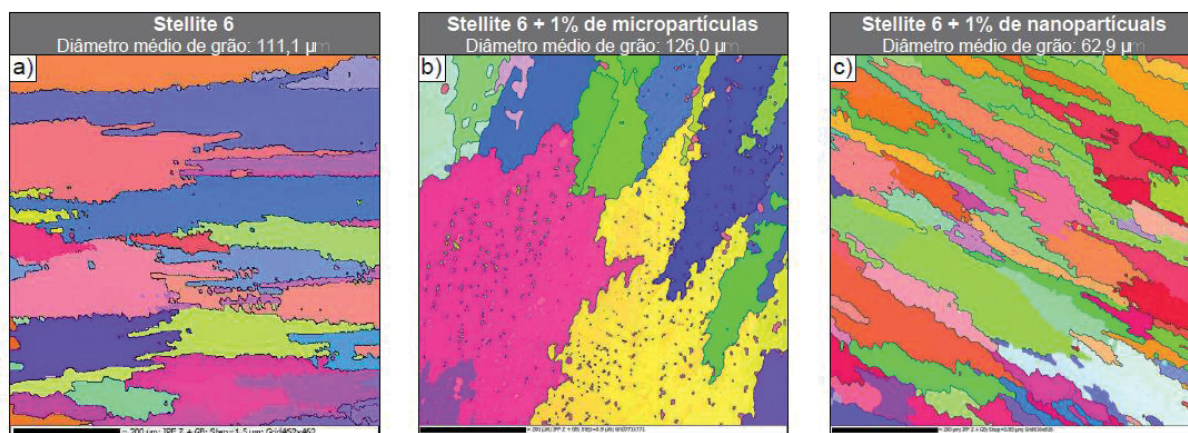
Outra hipótese está relacionada à quantidade de elementos em solução sólida. O alargamento observado pode indicar uma maior tensão residual na rede cristalina uma vez que a maior quantidade de elementos em solução sólida cria regiões com tensões na rede cristalina devido aos diferentes raios atômicos dos

elementos. De maneira análoga percebe-se que as deposições realizadas com adição de 1% de micropartículas apresentou um menor alargamento dos picos do que a condição sem reforço. Contudo, ainda apresenta um maior alargamento em comparação com as multicamadas processadas com 1% de nanopartículas, o que pode indicar que nas amostras com nanopartículas há uma menor quantidade de elementos em solução sólida, Figura 31.

Todos os resultados até aqui apresentados corroboram para a teoria de refino da microestrutura obtida pela adição de nanopartículas. A análise utilizando a técnica EBSD permite a avaliação do tamanho de grão em cada uma das multicamadas. O EBSD é uma técnica que consiste em colocar uma amostra com superfície plana com uma inclinação de 70° em relação ao feixe de elétrons incidente. Os elétrons retroespalhados geram um padrão de difração, na forma de bandas Kikuchi, as quais correspondem a diferentes orientações cristalográficas. Sabe-se que, no processo de solidificação cada núcleo cresce seguindo uma orientação diferente e o limite de cada grão é determinado quando dois grãos em crescimentos diferentes encontram-se impedindo o avanço de ambos e gerando o contorno de grão. A ferramenta EBSD reconhece então a orientação cristalográfica das diferentes regiões de análise, colorindo cada orientação com uma cor diferente, passando, desta forma, a destacar os grãos do material.

A aplicação dessa ferramenta no presente trabalho permitiu evidenciar um refino de grão significativo na multicamada obtida, com adição de nanopartículas. As multicamadas sem adição de partículas de reforço apresentaram um diâmetro médio dos grãos de $111,1 \mu\text{m}$. Já a multicamadas com adição de 1% de nanopartículas apresentaram grãos de menor dimensão com diâmetros médio de $62,9 \mu\text{m}$. Comportando-se de forma contrária à adição de nanopartículas, a adição de 1% de micropartículas aumentou o raio médio dos grãos para $126,0 \mu\text{m}$, Figura 32.

Figura 32 – Análise EBSD e diâmetro médio de grão com aumento de 300x das multicamadas: (a) de St6; (b) de St6 + 1%NP; (c) de St6 + 1%MP.



FONTE: O AUTOR (2019)

As multicamadas com adição de micropartículas (Figura 32b) apresentou um aumento do tamanho de grão em comparação às multicamadas sem adição de reforço. Uma hipótese que se levanta para explicar esse comportamento está relacionada a dimensão e característica das partículas adicionadas. O carbeto de tungstênio é um material cerâmico de elevado ponto de fusão e baseado nas teorias apresentadas por Bond et al. (2012) e (XIBAO et al., 2006). Ao atravessar o arco elétrico do PTA, os pós são aquecidos de forma heterogênea e carregam para a poça de fusão um maior aporte de calor, o qual aumenta a temperatura da poça de fusão e permite um maior crescimento de grão. O mesmo mecanismo não ocorre com a adição de nanopartículas, pois o calor transportado pelas partículas fundidas está relacionado com o tamanho delas, sendo que, quanto maior for a dimensão das mesmas maior será o aporte térmico. O fato de tratar-se de um material refratário também pode favorecer esse aumento do tamanho de grão, pois as partículas cerâmicas que não forem fundidas tendem a atuar de forma a conservar o calor da poça de fusão reduzindo a taxa de resfriamento e colaborando para o crescimento dos grãos.

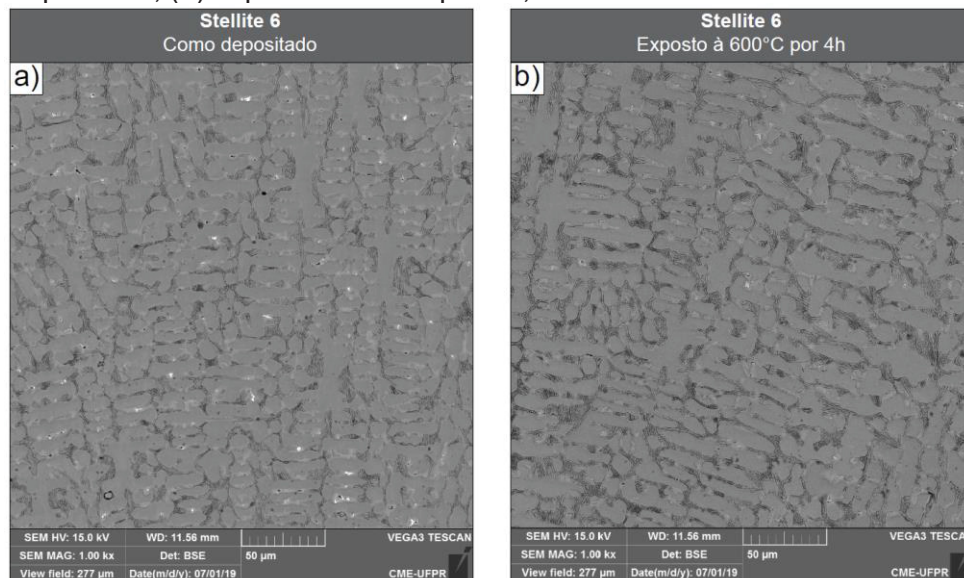
Os resultados apresentados confirmam que a adição de nanopartículas na construção de multicamadas de superliga de cobalto promove o refino da microestrutura, propriedade que irá contribuir na resistência mecânica e ao desgaste (ACEVEDO-DÁVILA et al., 2017; CLAROS, 2016; RAMKUMAR e NATARAJAN, 2018; SAWANT e JAIN, 2017).

Com o intuito de verificar se as alterações microestruturais promovidas pelas partículas de carbeto de tungstênio não comprometeriam a estabilidade do material

as multicamadas foram expostas a 600°C por 4h,. A temperatura de 600°C foi escolhida por tratar-se da temperatura limite de trabalho indicada pelo fabricante da liga comercial Stellite 6.

As multicamadas processadas sem adição de partículas de reforço, após exposição à temperatura de 600°C, apresentaram uma redução na quantidade de carbeto de tungstênio precipitados, o que pode indicar que houve a dissolução desses carbeto e, dessa forma, a incorporação destes elementos em solução sólida, Figura 33.

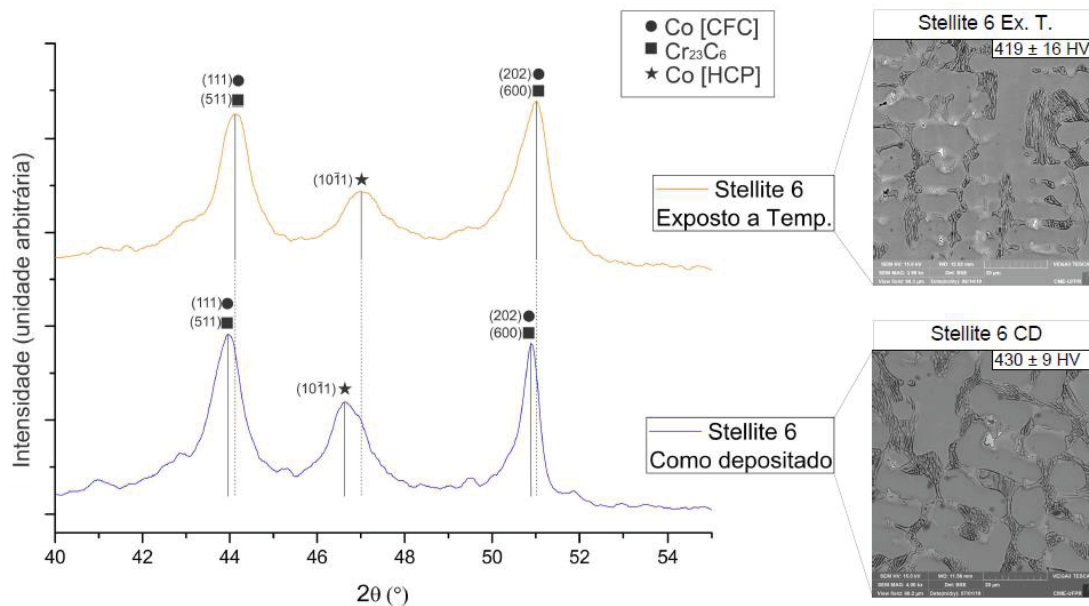
Figura 33 – Microestrutura das multicamadas de Stellite 6 com ampliação de 1kx na condição: (a) como depositado; (b) exposto a 600°C por 4h;



FONTE: O AUTOR (2019)

Essa maior quantidade de elementos em solução sólida, oriundos da dissolução dos precipitados promove uma aumento das tensões residuais na rede cristalina, o que promove o alargamento dos picos e o deslocamento dos mesmos para a direita, Figura 34.

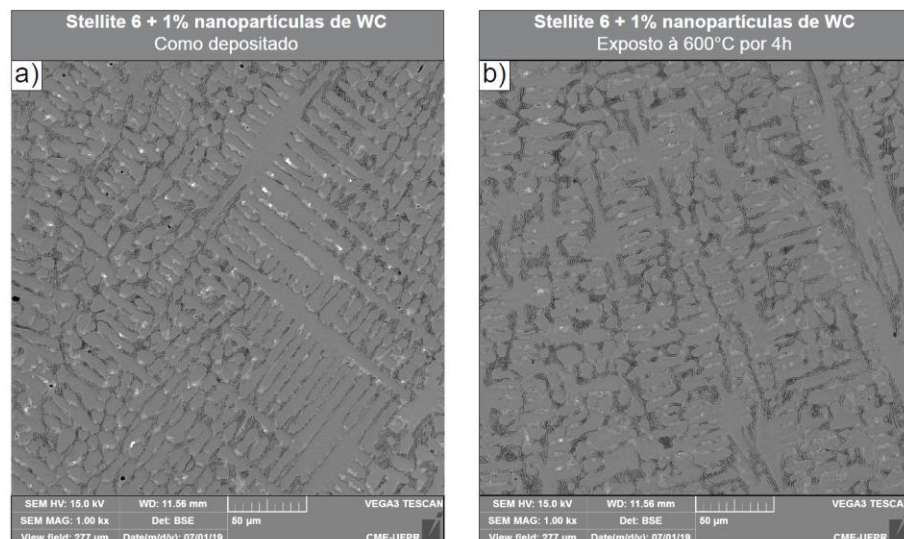
Figura 34 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.



FONTE: O AUTOR (2019)

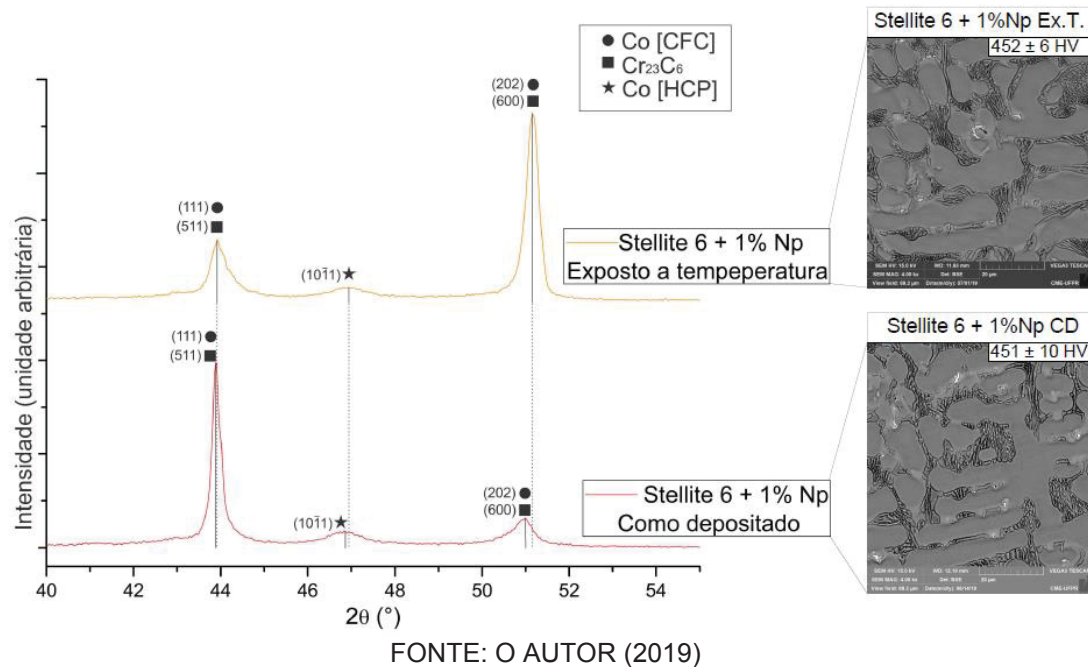
O mesmo efeito pode ser observado nas multicamadas com a adição de 1% de nanopartículas, sendo observada a redução dos carbeto após exposição à temperatura, Figura 35. Contudo, a dissolução apresentou-se em menor magnitude, uma vez que o deslocamento e o alargamento dos picos principais do DRX foram menores quando comparada às multicamadas sem adição de partículas de reforço, Figura 36.

Figura 35 – Microestrutura das multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de nanopartículas (ampliação de 1kx) na condição: (a) como depositado; (b) exposto à 600°C por 4h;



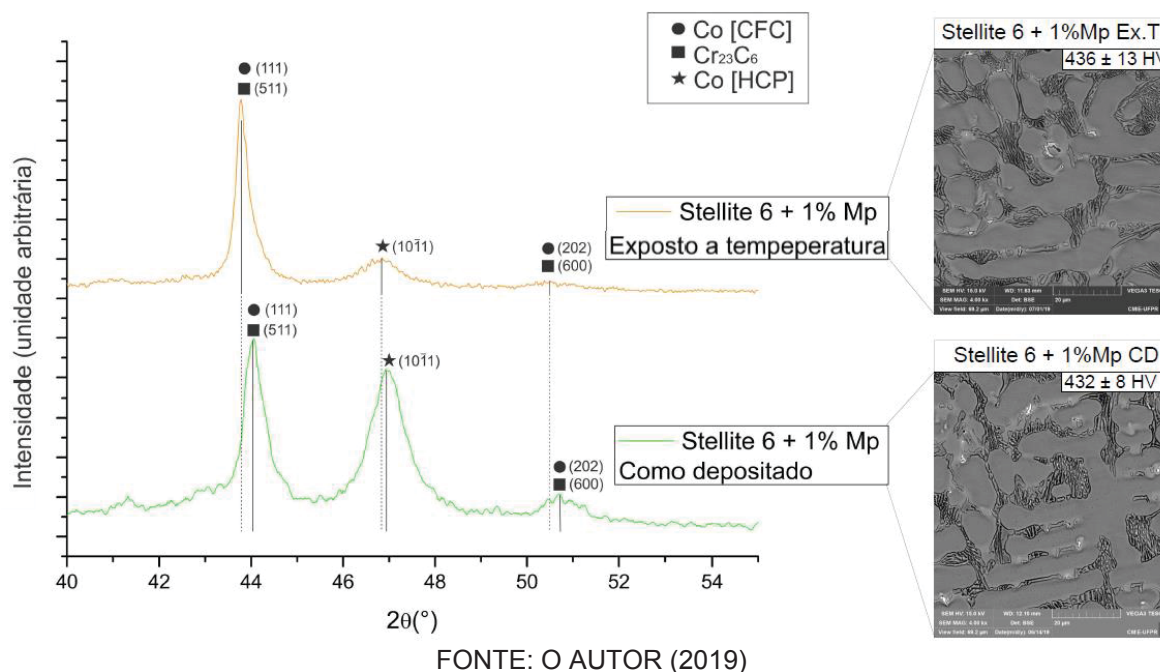
FONTE: O AUTOR (2019)

Figura 36 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de nanopartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.



As multicamadas com adição de 1% de micropartículas apresentaram um comportamento diferente das demais após exposição à temperatura nas mesmas condições. Foi verificado um afinamento dos picos do DRX e deslocamento dos mesmos para a esquerda, o que indica que houve redução da quantidade de elementos em solução sólida, Figura 37. Não pode ser observada uma maior quantidade de carbeto de tungstênio precipitados. Desse modo, a precipitação destes elementos deve ter ocorrido na região interdendrítica.

Figura 37 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 1% de micropartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.



Os valores de dureza obtidos antes e depois da exposição à temperatura mantiveram-se constantes dentro das respectivas faixas de erro (Figura 34, Figura 36, Figura 37), o que indica que essas alterações microestruturais evidenciadas pela análise DRX e pela avaliação visual não comprometeram a dureza do material. Todavia, os resultados obtidos e o diferente comportamento observado entre as multicamadas exigem uma análise mais aprofundada que permita a compreensão dos mecanismos responsáveis por alterações. A alteração da textura evidenciada nesta comparação pode estar relacionada a uma diferença na orientação cristalográfica entre as regiões analisadas, pois trata-se de uma microestrutura heterogênea pelas condições de solidificação as quais as multicamadas foram submetidas.

4.1.1 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE NANOCARBETOS DE TUNGSTÊNIO ADICIONADA ÀS MULTICAMADAS

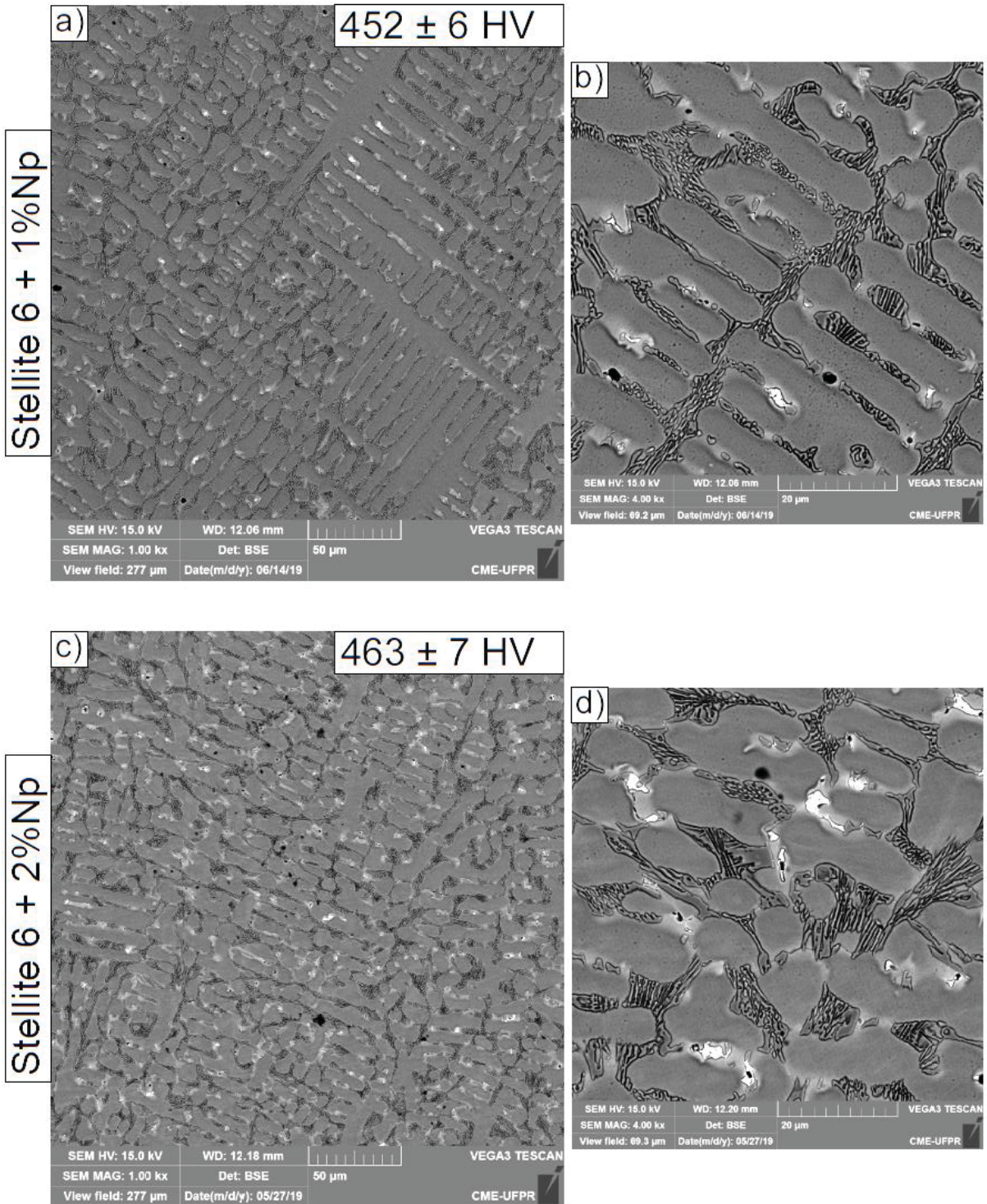
Uma vez comprovado o refino da microestrutura gerado pela adição de nanopartículas, faz-se necessário avaliar a influência do aumento da quantidade de

nanopartículas adicionadas às multicamadas. Serão comparadas multicamadas com adição de 1% e 2% em peso de nanopartículas.

As multicamadas processadas com 1% e 2% em peso de nanocarbetos de WC apresentaram algumas diferenças microestruturais mais sutis. As deposições realizadas com 1% de nanopartículas apresentaram uma microestrutura colunar dendrítica enquanto as multicamadas com 2% de nanocarbetos apresentaram uma estrutura dendrítica não colunar e uma maior região interdendrítica. Esta mudança pode estar relacionada à maior quantidade de carbono adicionada à liga, através da adição de uma maior quantidade de carbeto de tungstênio ou a variação da temperatura na poça de fusão decorrente de uma maior quantidade de nanopartículas. As multicamadas com adição de 2% peso de nanocarbetos apresentaram também uma maior formação de carbetos de tungstênio (Figura 38).

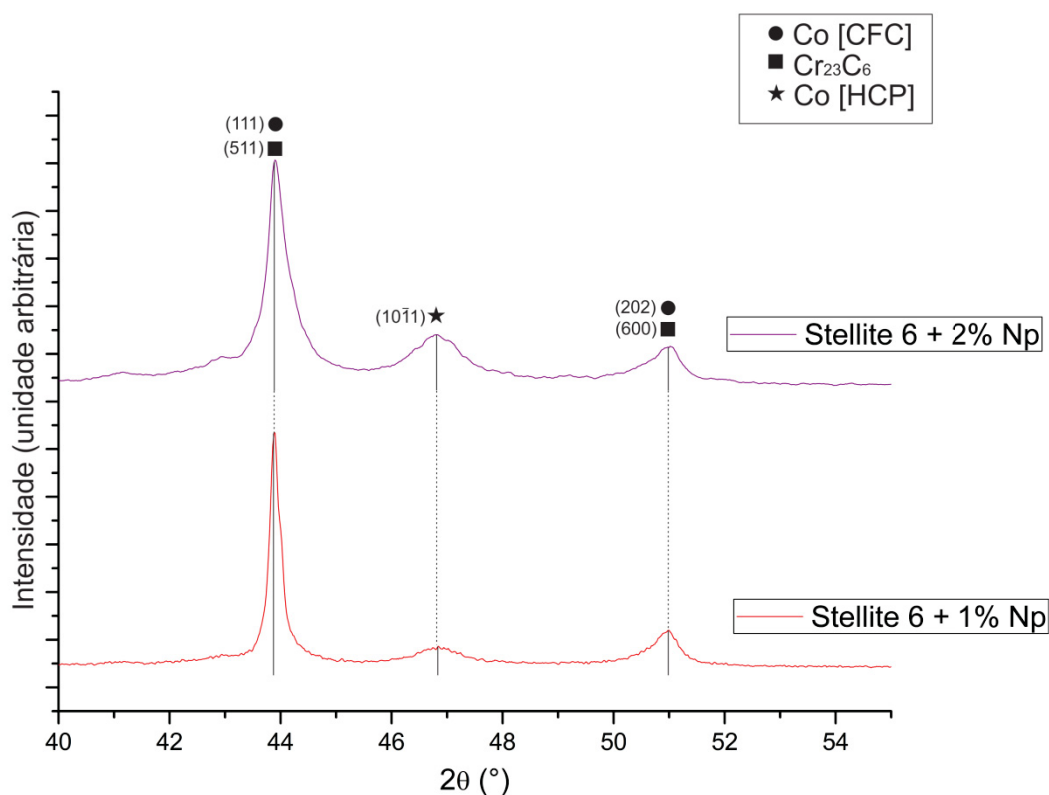
A diferente textura do difratograma de raios X foi mantida com o aumento da quantidade de nanopartículas, o que significa que o mecanismo responsável por essa alteração de textura continua presente com o aumento da quantidade de nanopartículas. Os picos principais não sofreram desvios entre as deposições com 1 e 2% de nanopartículas. Entretanto, foi possível observar um alargamento dos picos nas amostras com 2% de nanopartículas. Esta alteração que pode significar que há uma maior tensão residual na microestrutura proveniente do aumento de elementos em solução sólida gerado pela adição de mais carbeto de tungstênio (Figura 39).

Figura 38 – Comparação entre as microestruturas obtidas nos revestimentos e distribuição de carbeto nas multicamadas: com adição de 1wt% de nanopartículas de WC e com adição de 2wt% de nanopartículas de WC.



FONTE: O AUTOR (2019)

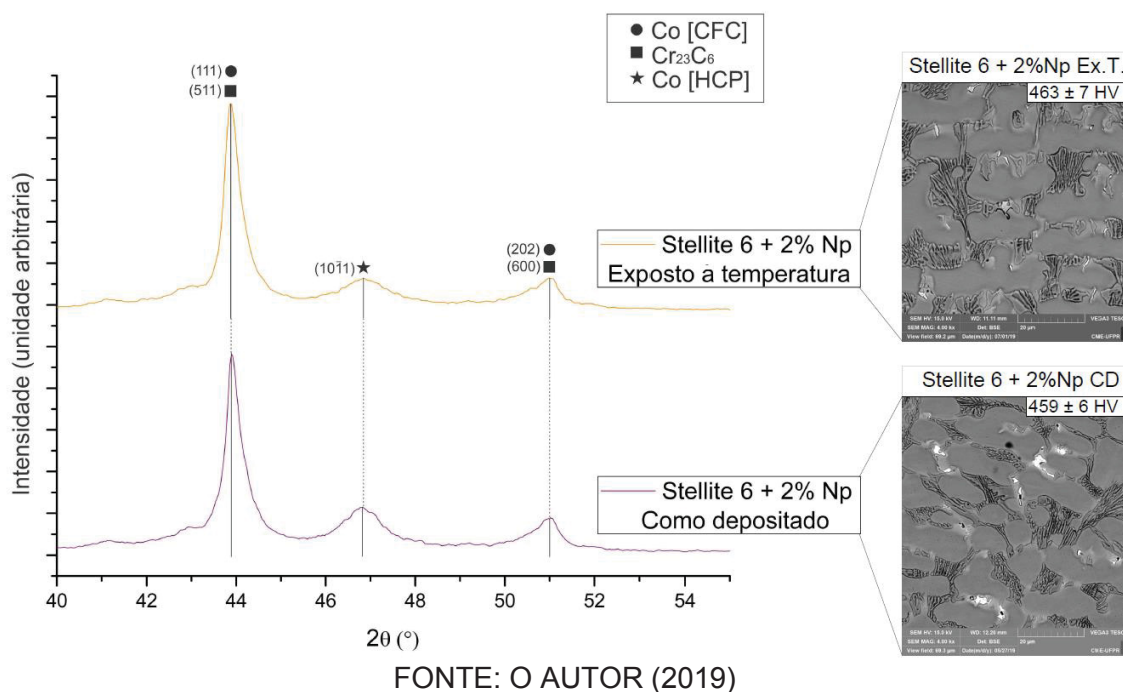
Figura 39 – Comparação entre os difratogramas de raio X da multicamadas de Stellite 6 + 1% de nanopartículas e Stellite 6 + 2% de nanopartículas com varredura de 0,125°/min ao redor dos picos principais (40° a 55°).



FONTE: O AUTOR (2019)

A exposição à temperatura de 600°C indicou que as multicamadas processadas com 2% de nanopartículas promovem a formação de uma microestrutura estável dentro da faixa de temperatura de operação do material. Diferentemente do observado nas multicamadas de Stellite 6 e com adição de 1% de partículas de reforço, a multicamada com 2% de nanopartículas não apresentou deslocamento dos picos principais na análise por DRX, do mesmo modo que a abertura dos picos não foi alterada. Corroborando com este resultado, não é possível observar alterações significativas nas imagens da microestrutura e os valores de dureza mantiveram-se constantes quando consideradas as faixas de erro, sendo que, como depositada a multicamada apresentou uma dureza de 459 ± 6 HV e após exposição à alta temperatura apresentou dureza de 463 ± 7 HV, Figura 40.

Figura 40 – Comparação entre as multicamadas de Stellite 6 com adição de 2% de nanopartículas de WC como depositadas e após exposição por 4h à 600°C utilizando: análise dos difratogramas de raio X com varredura de 0,125°/min, avaliação da microestrutura com aumento de 4kx e valores médios de macrodureza.



Os resultados permitem uma interessante discussão a respeito da influência da adição de nanopartículas na formação de multicamadas. É importante observar que a adição de pequenas quantidades de carbeto de tungstênio altera de modo muito sutil a composição da liga. As faixas de variação da quantidade de carbono e tungstênio aceitáveis para a liga, segundo o fabricante, superam a variação da composição promovida pelo acréscimo de 1% de WC. Segundo o *datasheet* da liga fornecido pelo fabricante e detentor da patente da Stellite™ 6, o percentual em peso de tungstênio deve variar de 4 a 6% em peso, enquanto o de carbono deve variar de 0,9 a 1,4% em peso, Tabela 3. Considerando que a massa da molécula de tungstênio é aproximadamente quinze vezes maior que a massa da molécula de carbono e que a relação estequiométrica do carbeto de tungstênio (WC) é 1:1, pode-se afirmar que a quantidade de elementos adicionada não promoverá alterações significativas de composição. Esta análise é reforçada pelos valores de macro e microdureza encontrados apresentam-se em sua grande parte dentro da faixa de dureza estabelecida pelo fabricante (380HV – 490HV), Tabela 3 (DELOROSTELLITE, 2008).

Uma vez que a variação de composição promovida pelas partículas adicionadas não é significativa, é possível inferir que as alterações microestruturais

observadas estão relacionadas à morfologia dessas partículas. A técnica EBSD e demais análises permitiram concluir que, assim como observado pela literatura e apresentado anteriormente, a adição de nanopartículas promove um refino da microestrutura. É curioso observar que a adição de partículas de maior dimensão gerou um efeito contrário, aumentando o tamanho de grão do material, o que baseado em estudos de comportamento térmico das partículas processadas por PTA, está relacionado ao maior aporte de calor propiciado por estas partículas e a característica refratária das mesmas.

O refino da microestrutura, por sua vez, deve estar relacionado à concorrência de diferentes mecanismos de refino, que são potencializados pela presença das nanopartículas, as quais atuam como agentes catalisadores do processo de refino da microestrutura. Desse modo, a seção a seguir propõem e discute hipóteses para explicar de qual forma as nanopartículas influenciam os mecanismos responsáveis pelo maior refino da microestrutura.

4.2 MECANISMOS DE REFINO DA MICROESTRUTURA PROMOVIDO PELA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Vários autores que utilizaram nanopartículas em revestimentos soldados ou peças fundidas observaram um refino microestrutural e associaram o mesmo ao processo de nucleação heterogênea e ao efeito Zenner pinning. (ACEVEDO-DÁVILA et al., 2017; DABIRI et al., 2015; RAMKUMAR e NATARAJAN, 2018).

A ausência de nanopartículas não fundidas observada na avaliação da microestrutura das multicamadas, através da ferramenta MEV, indica que todas as nanopartículas foram fundidas e incorporadas ou eventualmente evaporadas. Partindo desse pressuposto, é factível que o mecanismo de nucleação heterogênea clássico promovido pela presença de agentes sólidos estranhos ao metal líquido (nucleantes) não é o mecanismo responsável pelo refino observado neste trabalho. Toma-se então a hipótese de que o refino observado está relacionado à criação de mais núcleos de solidificação no líquido por meio do mecanismo de nucleação heterogêneo baseado no fenômeno de adsorção, o qual será mais bem descrito a seguir.

Concomitantemente a isso, sabe-se que o refino da microestrutura está relacionado ao processo de nucleação e ao processo de crescimento. Esse último atua de forma a retardar o crescimento dos grãos formados. Para isso existem dois

mecanismos principais: o efeito pinning e o arrasto por soluto. A maior quantidade de precipitados identificada na análise da microestrutura das multicamadas processadas com nanopartículas permite estabelecer o mecanismo de *pinning* como concorrente ao de nucleação heterogênea no refino da microestrutura. Por fim, as alterações apresentadas nas análises do DRX indicam que as multicamadas processadas com nanopartículas apresentam uma rede cristalina com menores tensões residuais, indicando que o mecanismo de refino por arrasto de soluto não deve ser um dos mecanismos responsáveis pelo menor tamanho de grão.

Neste contexto, se coloca a hipótese de que o refino da microestrutura observado com a adição de nanopartículas de carbeto de tungstênio está relacionado à concorrência entre de dois mecanismos ativos: nucleação heterogêneas e efeito pinning. A ação de cada um destes mecanismos será discutido na sequência.

4.2.1 Nucleação Heterogênea

O processo de nucleação heterogênea está relacionado à formação de um núcleo de tamanho crítico, de acordo com a teoria clássica de solidificação. Esse processo é favorecido pela presença de superfícies que permitam o ancoramento do metal que está se solidificando. Essa superfície pode ser um material sólido como o molde em uma fundição, películas de diferentes composições na superfície do líquido, compostos inseridos com esse propósito ou, no caso da deposição por soldagem, o substrato. Essas interfaces atuam como facilitadores energéticos⁴ no processo de nucleação, permitindo superar a barreira de energia necessária para o início da solidificação, o que, na prática, reduz os valores de super-resfriamento máximo observados (CANTOR e NABARRO, 2003; GARCIA, 2011).

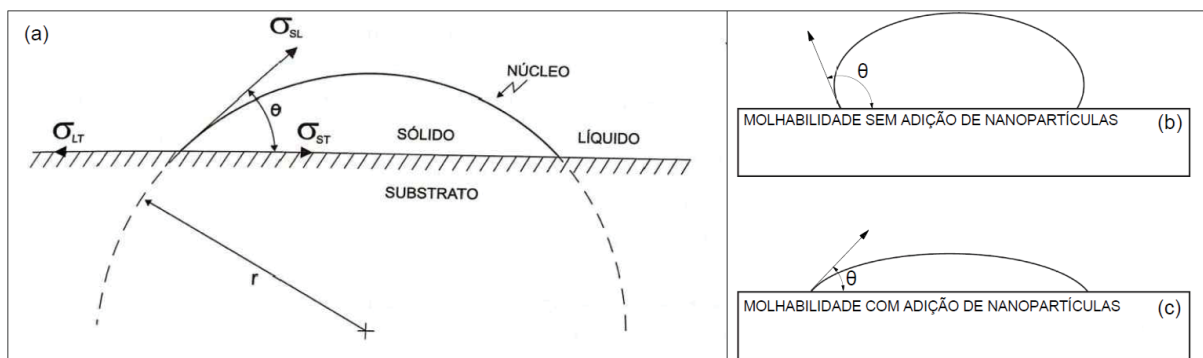
Partindo do pressuposto que o núcleo surge com o formato de uma calota esférica, por ser o formato de menor energia livre, a estabilidade do núcleo exige um equilíbrio entre as energias de tensão superficial no ponto de junção das três superfícies de contato: líquido/substrato (σ_{LT}), sólido/substrato (σ_{ST}) e sólido/líquido (σ_{SL})(Figura 41a). Fato que pode ser traduzido pela equação 6:

$$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos \theta \quad \text{Equação 4}$$

⁴ A energia de superfície da interface destes agentes estranhos ao substrato participa do balanço energético da nucleação.

É importante observar que o ângulo de molhamento (θ) tem um papel bastante relevante no processo de nucleação e que, quanto menor o ângulo de molhamento, mais favorecido será o processo de nucleação.

Figura 41 – Esquema do mecanismo de nucleação: (a) calota esférica formada sobre um substrato plano com as respectivas tensões superficiais; (b) molhabilidade de um material sem adição de nanopartículas; (c) molhabilidade de um material com adição de nanopartículas.



FONTE: Adaptado de GARCIA (2011) e HOSOKAWA et al. (2007)

Estudos anteriores indicam que as nanopartículas, por sua vez, têm a capacidade de promover uma redução do ângulo de contato entre o líquido e a superfície, o que significa que maior será a molhabilidade do material. Essa molhabilidade, por sua vez, aumenta à medida que a dimensão das partículas reduzem, promovendo reduções significativas para partículas abaixo de 40 nm, Figura 41(b,c) (HOSOKAWA et al., 2007).

O fenômeno de nucleação heterogênea da teoria clássica de solidificação, entretanto, não é suficiente para justificar o processo de refino observado com a adição das nanopartículas nos revestimentos à base de cobalto processados nesse trabalho. Conforme citado por Cantor e Nabarro (2003), a modelagem clássica de nucleação heterogênea não é suficiente para avaliar materiais que apresentam um alto poder de catálise de nucleação. Concomitantemente a isso, a exposição a elevado sub resfriamento, devido o elevado gradiente de temperatura promovido pela placa de cobre, corrobora para a baixa aplicabilidade do modelo clássico de nucleação heterogênea.

Para melhor descrever o processo de nucleação heterogênea é necessário associá-lo com o processo de adsorção. Kim e Cantor (1994) propuseram um modelo de nucleação heterogênea baseado no mecanismo de adsorção no qual a energia de superfície do elemento catalisador promove a adsorção de átomos do líquido na sua superfície, criando uma interface entre o líquido e o catalisador, que passará a atuar como agente nucleante. O processo de adsorção está condicionado a uma diferença de temperatura de fusão entre o material catalisador e o líquido da matriz e uma pequena imiscibilidade entre ambos os materiais.

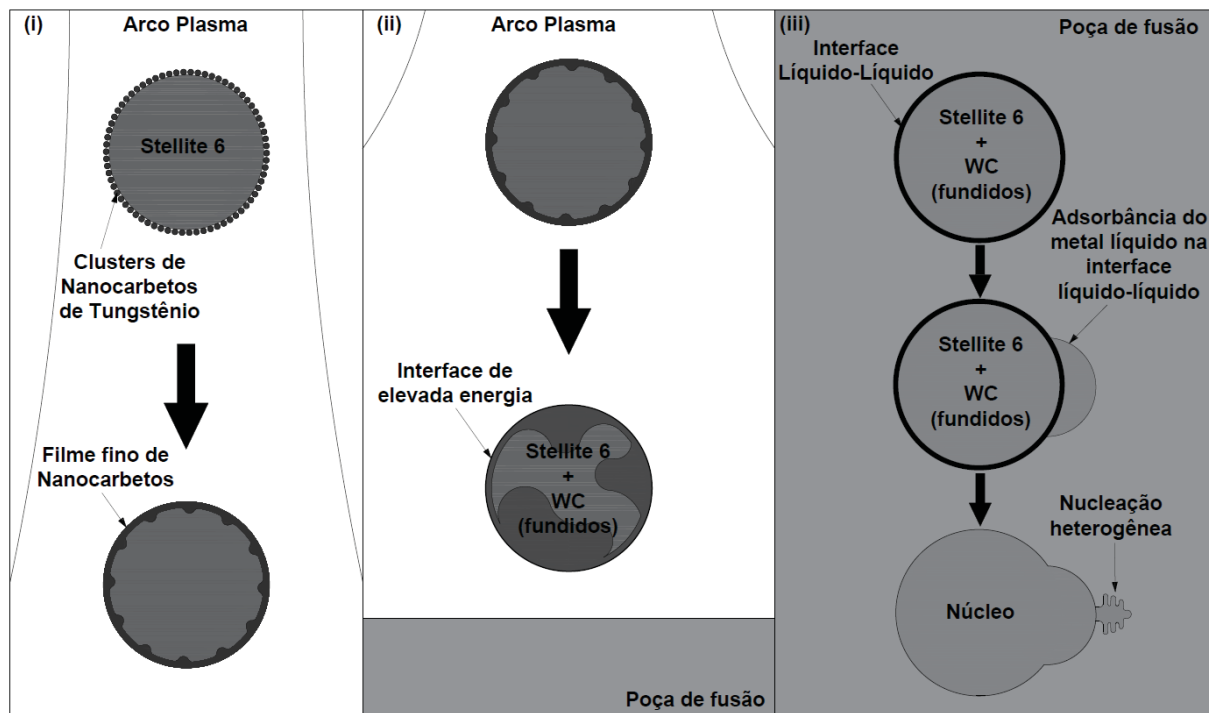
Desta forma, a presença de clusters de nanopartículas ao redor dos grãos atomizados de Stellite 6 e a diferença da temperatura de fusão entre a liga base e as nanopartículas podem gerar a diferença de temperatura de fusão necessária para promover a catálise de nucleação, estabelecida na teoria proposta por Kim e Cantor (1994). Já a imiscibilidade está relacionada a outro mecanismo associado à adição das nanopartículas. Guo et al. (2019) e Zhao et al. (2018) verificaram que os clusters de nanopartículas formados ao redor das partículas adicionadas como materiais catalisadores formaram um filme líquido fino de composição similar às nanopartículas ao redor dessas partículas, impedindo a difusão entre a superliga de cobalto e as partículas adicionadas. De forma análoga, é de se esperar que a presença dos clusters de nanocarbetos de tungstênio ao redor do pó atomizado de Stellite 6 promovam a formação de um filme que agirá de forma a aumentar a imiscibilidade entre o metal líquido da poça de fusão e as gotas de Stellite 6 envoltas em filme líquido das nanopartículas.

Ainda nesse contexto, Southin e Chadwick (1978) propuseram que alguns materiais podem apresentar uma tensão superficial elevada, de tal forma que possa atuar como um líquido *quasi-cristalino* e, dessa forma, atuar como interface para a nucleação heterogênea. O modelo proposto sugere que essa tensão superficial citada por Southin e Chadwick (1978) possa ser correlacionada com a adesão das nanopartículas e sua elevada energia de superfície que, quando agregadas à superfície dos pós atomizados, contribuem para elevar a tensão superficial desse material quando fundido.

Assim é proposta a hipótese de que um dos mecanismos de refino da microestrutura promovido pela adição das nanopartículas de WC adicionadas ao pó

atomizado de Stellite 6 na fabricação de multicamadas está relacionado aos seguintes processos: (i) a adição das nanopartículas resulta na formação de um filme líquido fino de carbetos que garantem a ação do mecanismo de adsorção ao redor das partículas de pó atomizado; (ii) a elevada energia de superfície das nanopartículas se mantém em torno da massa fundida do grão de Stellite 6 na passagem pelo arco elétrico, tornando esse volume um potencial líquido *quasi-cristalino* e criando uma interface entre a gota de metal depositada e o metal líquido da poça de fusão; (iii) a diferença entre a temperatura de fusão da gota e a imiscibilidade parcial gerada pela formação do filme de carbetos de tungstênio promovem a nucleação heterogênea sustentada pelo mecanismo de adsorção. Uma representação esquemática dos mecanismos descritos está apresentada na Figura 42.

Figura 42 – Esquema da hipótese do mecanismo de nucleação heterogênea: (i) formação do filme fino de nanopartículas ao redor do pó atomizado; (ii) formação da interface líquido-líquido de alta energia; (iii) adsorbância do metal líquido da poça de fusão e nucleação heterogênea.



Fonte: O AUTOR (2019)

4.2.2 Efeito Pinning

O refino de microestrutura observado também tem contribuições do mecanismo de pinning, o qual consiste na formação de partículas coerentes de uma fase secundária distribuída homogeneamente na matriz metálica e que promovem uma

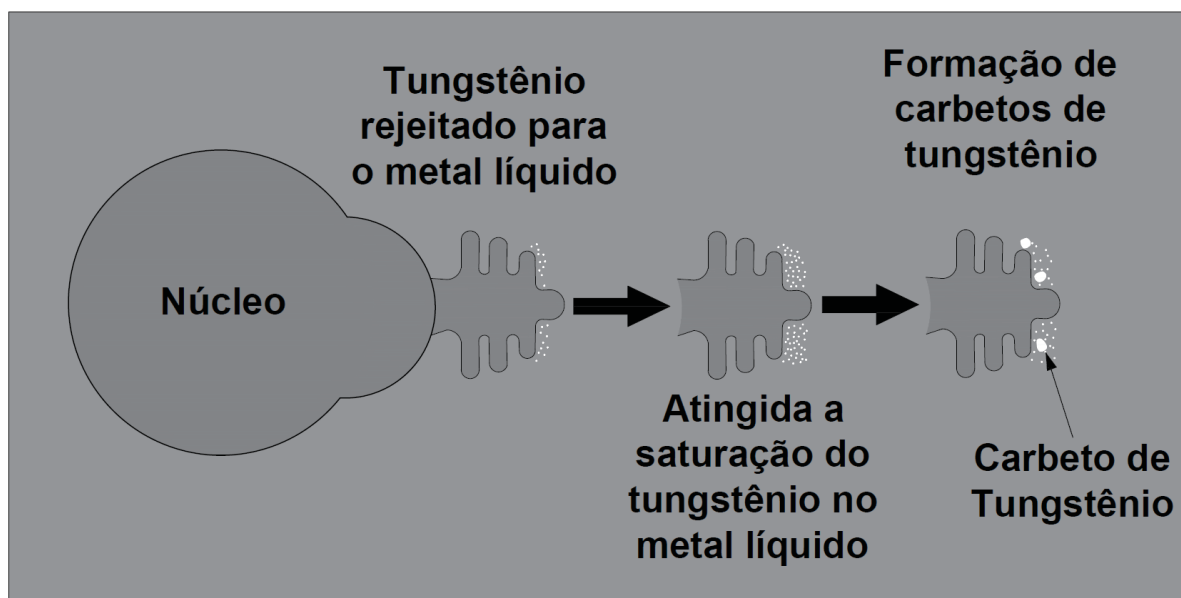
resistência à mobilidade atômica dos contornos e, com isso, reduz o crescimento dos grãos (CHANG, KWON e RHEE, 2018; LI e XU, 2018a).

Como observado na análise da microestrutura, a adição de nanocarbeto de tungstênio na produção de multicamadas de carbeto de tungstênio promoveu um aumento da quantidade de carbeto de tungstênio formados nas regiões interdendríticas. Esses carbeto, quando formados nas regiões de contornos de grão podem afetar o crescimento dos grãos através do mecanismo de pinning.

Cheng (2000) propôs um mecanismo de refino relacionado ao efeito de pinning através da análise do refino de ligas de TiAl durante a solidificação e adição de partículas de Boro. Segundo Cheng, o mecanismo de refino está relacionado ao processo de solidificação por super-resfriamento constitucional, no qual o soluto é rejeitado pelo sólido, gerando uma região com excesso de soluto na frente de solidificação. Essa diferença de composição aumentará até que seja atingido um nível de saturação que permita a formação de uma nova fase, composta pelo soluto segregado.

Aplicando ao processo utilizado nesse trabalho, o tungstênio adicionado na forma de nanopartículas será segregado, permitindo formar uma nova fase composta por carbeto de tungstênio. Essa segregação pode ser observada na análise de EDS, que indica regiões com maior concentração de tungstênio nas regiões próximas às dendritas, conforme representado esquematicamente na Figura 43.

Figura 43 – Esquema do mecanismo de segregação e formação dos carbeto de tungstênio.



Essa fase secundária formada passou a agir de modo a reduzir a mobilidade da frente de solidificação, promovendo assim o refino da microestrutura através do mecanismo de pinning.

Em resumo, o presente trabalho propõe que o refino da estrutura de multicamadas de superliga de cobalto reforçadas por nanopartículas pode ser explicado com contribuições na etapa de nucleação e de crescimento da estrutura de solidificação. São colocadas as hipóteses de que o mecanismos de nucleação é influenciado pela criação de uma superfície *quasi-cristalina* e ativa o fenômeno de adsorção de átomos, fazendo das gotas de metal líquido potenciais núcleos. Adicionalmente na etapa de crescimento ocorre o mecanismo de pinning decorrente da precipitação de carbeto de tungstênio em torno das dendritas que retardam seu crescimento. Estes dois mecanismos contribuem de simultânea para um refino da estrutura observado neste estudo e corroborado pela literatura.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi avaliada a influência da adição de nanopartículas e micropartículas de carboneto de tungstênio em uma superliga de cobalto (Stellite™ 6) na solidificação de revestimentos processados pela técnica de Plasma por arco transferido (PTA). Para as condições de teste adotadas nesta pesquisa foi identificado que a dimensão das partículas cerâmicas de carbeto de tungstênio adicionadas a liga atomizada impacta nas características metalúrgico dos revestimentos, em particular::

- As multicamadas processadas com misturas contendo a adição de 1wt.% micropartículas apresentaram um aumento no tamanho de grão em relação às multicamadas de Stellite 6 relacionado ao maior aquecimento da poça de fusão promovido pela baixa condutividade térmica das partículas cerâmicas adicionadas.
- Os revestimentos processados com a adição de nanopartículas de carbeto de tungstênio a liga atomizada apresentaram um significativo refino da microestrutura com uma maior precipitação de carbonetos.
- O aumento da quantidade de nanopartículas de 1% para 2% em peso promoveu um aumento de dureza e aumento na quantidade de carbeto precipitados.
- Adição de micro e nanopartículas não provocou instabilidade microestruturais significativas medido pela dureza das multicamadas.
- O refino da estrutura de solidificação de multicamadas processadas com adição de nanopartículas pode ser explicado pela associação de dois mecanismos principais:
 - Aumento da taxa de nucleação “heterogênea”, consequência do mecanismo de adsorção ativado pela ação das nanopartículas que ao fundirem formam de uma interface líquido-líquido que atuando assim como agente nucleante;
 - Efeito Zener pinning consequência precipitação de carbeto de tungstênio em torno das dendritas que reduz o crescimento das dendritas.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para trabalhos futuros os seguintes estudos:

- Avaliação do desempenho mecânico e ao desgaste das ligas utilizadas, de forma a correlacionar as alterações microestruturais observadas com o comportamento do revestimento.
- Estudos dos mecanismos responsáveis pelo refino da microestrutura gerado pela adição de nanopartículas, de forma a comprovar a hipótese proposta nesse trabalho.
- Avaliar de maneira mais aprofundada a estabilidade das multicamadas após exposição a altas temperaturas.
- Avaliar a influência de outras nanopartículas de menor afinidade com a liga de cobalto.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO-DÁVILA, J. L. et al. Cobalt-based PTA coatings, effects of addition of TiC nanoparticles. *Vacuum*, v. 143, p. 14–22, 2017.
- ALBERTI, E. A.; BUENO, B. M. P. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Processamento de ligas de níquel com técnica de manufatura aditiva utilizando plasma por arco transferido. *Soldagem e Inspecao*, v. 20, n. 2, p. 137–147, 2015.
- ALBERTI, E. A.; BUENO, B. M. P. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Additive manufacturing using plasma transferred arc. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 83, n. 9–12, p. 1861–1871, 2016.
- ALBERTI, E. A. ;; SILVA, L. J. DA. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Manufatura Aditiva: O papel da soldagem nesta janela de oportunidade. *Soldagem e Inspecao*, v. 19, n. 2, p. 190–198, 2014.
- AM PLATFORM. AMPlatform:AdditiveManufacturing Strategic Research Agenda: Available online <http://www.rm-platform.com/linkdoc/AM%20SRA%20-%20February%202014.pdf>. doi:10.1302/0301-620X.100B4.BJJ-2017-0662.R2, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM International, 2012. ASTM F2792 - 12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2012.
- BANDYOPADHYAY, A. e HEER, B. Materials Science & Engineering R Additive manufacturing of multi-material structures. *Materials Science & Engineering R*, v. 129, n. March, p. 1–16, 2018.
- BOND, D. et al. Effect of Current and Atomized Grain Size Distribution on the Solidification of Plasma Transferred Arc Coatings. *The Model*. v. 15, n. 5, p. 770–774, 2012.
- BOND, D. Avaliação De Revestimentos Soldados Processados Com Materiais Atomizados. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CAHN JW. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta Metallurgica*, v. 10, n. 5, p. 789–798, 1962.

CANTOR, B. e NABARRO, F. R. N. Heterogeneous nucleation and adsorption. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 361, n. 1804, p. 409–417, 2003.

CARDOZO, E. P. et al. Assessment of the effect of different forms of Inconel 625 alloy feedstock in Plasma Transferred Arc (PTA) additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. v. 98, p.1695-1705, 2018.

CASATI, R. e VEDANI, M. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles—A Review. *Metals: Open Access Metallurgy Journal*. v. 4, p. 65-83, 2014.

CHANG, K.; KWON, J. e RHEE, C. K. Effect of particle-matrix coherency on Zener pinning: A phase-field approach. *Computational Materials Science*, v. 142, p. 297–302, 2018.

CHEN, C. et al. SC. Microstructure and wear resistance of nano titanium dioxide strengthening hardfacing material. *Vacuum*, v. 162, p.175-182, 2019.

CHENG, T. T. Mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition - an alternative hypothesis. *Intermetallics*, v. 8, n. 1, p. 29–37, 2000.

CLAROS, J. M. Efecto de la adición de nanopartículas de carburo de tungsteno en la microestructura y resistencia al desgaste de un recubrimiento base níquel obtenido mediante el proceso de plasma transferido por arco (PTA). *Corporación Mexicana De Investigación En Materiales*. 2016.

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; TIGRINHO, J. J. e TAKEYAMA, R. R. Coatings enrichment by carbide dissolution. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 19, p. 4660–4665, 2008.

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; VILAR, R. e FEDER, C. G. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings. *Applied Surface Science*, v. 201, n. 1–4, p. 154–160, 2002.

DABIRI, A. R. et al. Effect of ZrO₂ nanoparticles on the impact properties of shielded metal arc welds. v. 158, p. 325–328, 2015.

DAVIS, J. R. *ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys*. 2000.

DEBROY, T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, v. 92, p. 112–224, 2018.

DELOROSTELLITE. Stellite® 6 alloy technical data. p. 1–2, 2008.

DEUIS, R. L.; YELLUP, J. M. e SUBRAMANIAN, C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing. *Composites Science and Technology*, v. 58, n. 2, p. 299–309, 1998.

DONACHIE, M. J. e DONACHIE, S. J. *Superalloys: A Technical Guide*. ASM International, 2002.

DUPONT N., J.; LIPPOLD C., J. e KISER D., S. *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel Based Alloys*. Wiley. 2009.

FATTAHI, M. et al. Effect of TiC nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded aluminum joints. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 217, p. 21-29, 2014.

FELDHEIM, D. e FOSS JR, C. *Metal Nanoparticles - Synthesis, Characterization and applications*. Journal of the American Chemical Society, 2002.

FEROZHKHAN, M. M. et al. Plasma Transferred Arc Welding of Stellite 6 Alloy on Stainless Steel for Wear Resistance. *Procedia Technology*, v. 25, p. 1305–1311, 2016.

FILHO, M. P. de C. e DAVIES, G. J. *Solidificação e fundição de metais e suas ligas*. 1978.

GARCIA, A. *Solidificação - Fundamentos e Aplicações*. Segunda Ed ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2011.

GEDDES, B.; LEON, H. e HUANG, X. *Superalloys Alloying and Performance*. Ohio: ASM International, 2010.

GESSINGER, G. H. *Powder Metallurgy of Superalloys*. 1. ed. Baden, Suíça: Butterworth & Co, 1984.

GIBSON, I.; ROSEN, D. e STUCKER, B. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*. 2 ed. New York: Springer US, 2015.

GOGOTSI, Y. NANOMATERIALS HANDBOOK. Taylor e Francis Group, 2006.

GUO, E. et al. Acta Materialia The influence of nanoparticles on dendritic grain growth in Mg alloys. Acta Materialia, v. 152, n. 2018, p. 127–137, 2019.

HE, F. et al. Ceramic nanoparticles in metal matrix composites: Ceramic Nanocomposites. International Journal of Nanoparticles, v. 1, n. 4, p. 185–207, 2013.

HERZOG, D. et al. Additive manufacturing of metals. Acta Materialia, v. 117, p. 371–392, 2016.

HILLERT, M. Solute drag in grain boundary migration and phase transformations. Acta Materialia, v. 52, n. 18, p. 5289–5293, 2004.

HOFMANN, D. C. et al. Compositionally graded metals: A new frontier of additive manufacturing. Journal of Materials Research, v. 29, n. 17, p. 1899–1910, 2014.

HOSOKAWA, M. et al. NANOPARTICLE TECHNOLOGY HANDBOOK. Oxford, 2007.

KENNAMETAL [BROCHURE]. Stellite Alloys. Stellite alloys At a glance, 2018.

KIM, W. T. e CANTOR, B. An adsorption model of the heterogeneous nucleation of solidification. Acta Metallurgica Et Materialia, v. 42, n. 9, p. 3115–3127, 1994.

KOU, S. Welding Metallurgy. John Wiley & Sons, 2002.

KURZ, W. e FISCHER, D. J. Fundamentals of solidification. Third Edit ed. Netherlands: Enfield Publishing & Distribution Company, 1992.

LI, N. et al. Progress in additive manufacturing on new materials: A review. Journal of Materials Science and Technology, v. 35, n. 2, p. 242–269, 2019.

LI, X. e XU, J. Comprehensive Composite Materials II. V. 6, p. 97–137, 2018.

LIU, R. et al. An improved wear-resistant PTA hardfacing: VWC/stellite 21. Journal of Composite Materials, v. 40, n. 24, p. 2203–2215, 2006.

LUYCKX, S. e ALLI, M. Z. Comparison between V8C7 and Cr3C2 as grain refiners for WC-Co, Materials and Design, v.22, p. 507–510, 2001.

LÜCKE, K. e DETERT, K. A quantitative theory of grain-boundary motion and

recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metallurgica*, v. 5, n. 11, p. 628–637, 1957.

MEETHAM, G. W. et al. Development of gas turbine materials. APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD, LONDON, UK, 1981.

MESSLER, R. W. J. Principles of welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy. 1999.

MILEWSKI, J. O. Additive Manufacturing of Metals: From Fundamental Technology to Rocket Nozzles, Medical Implants, and Custom Jewelry. Springer Series in Materials Science. V. 258, 2017.

NGUYEN, Q. B. et al. Development of WC-Inconel composites using selective laser melting. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 18, n. 4, p. 1410–1420, 2018.

OKAMOTO, H. Supplemental Literature Review of Binary Phase. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 37, n. 6, p. 726-737, 2016.

PÉREZ, A. T. et al. Laser Cladding of Nickel Alloy with Ceramic Nanopowder on Steel as Coating in Corrosive Media. *Materials Science Forum*, v. 706–709, n. April 2017, p. 2552–2558, 2012.

PORTER, D. A. e EASTERLING, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2 ed. Springer-Science+Business Media, 1992.

RAMKUMAR, K. R. e NATARAJAN, S. Investigations on microstructure and mechanical properties of TiO₂ Nanoparticles addition in Al 3003 alloy joints by gas tungsten arc welding. *Materials Science & Engineering*. v. 727, p. 51-60, 2018.

RAO, K. P. et al. Friction surfaced Stellite6 coatings. *Materials Characterization*, v. 70, p. 111–116, 2012.

RAWAL, S. e CORPORATION, L. M. Metal-matrix composites for space applications. n. April 2001, doi:10.1007/s11837-001-0139-z, 2016.

SABZI, M.; DEZFULI, S. M. e FAR, M. Review of the Effect of Presence of Yttria and Benzotriazole Inhibitor Factor on Electrochemical Properties and Activation of Self-

Healing Mechanism in Alumina-Based Coatings, *Journal of Advanced Materials and Technologies*. v. 7, p. 75-92 , 2018.

SASAKI, M. et al. Refinement of Ascast Austenite Grain in Carbon Steel by Addition of Titanium, v. 49, n. 9, p. 1362–1366, 2009.

SAWANT, M. S. e JAIN, N. K. Investigations on wear characteristics of Stellite coating by micro-plasma transferred arc powder deposition process. *Wear*, V. 378-379, p. 155-164, 2017.

SHAHROOZI, A.; AFSARI, A. e KHAKAN, B. Microstructure and mechanical properties investigation of stellite 6 and Stellite 6/TiC coating on ASTM A105 steel produced by TIG welding process. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p. 648–658, 2018.

SILVÉRIO, R. B. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Revestimento de liga a base de cobalto por PTA com alimentação de pó e arame. 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - 2º COBEF, 2003.

SMALLMAN, R. E. e NGAN, A. H. W. *Modern Physical Metallurgy: Eighth Edition*, 2013.

SOUTHIN, R. T. e CHADWICK, G. A. Heterogeneous nucleation in solidifying metals. *Acta Metallurgica*, 1978.

STOYANOV, P. et al. Microstructural and Mechanical Characterization of Mo-containing Stellite Alloys Produced by three Dimensional Printing. *Procedia CIRP*, v. 45, p. 167–170, 2016.

TAKEYAMA, R. R. Caracterização de revestimentos de ligas à base de Co modificadas pela adição de carbeto de tungstênio. 2005.

TAMMAS-WILLIAMS, S. e TODD, I. Design for additive manufacturing with site-specific properties in metals and alloys. *Scripta Materialia*, v. 135, p. 105–110, 2017.

THOMPSON, S. M. et al. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Additive Manufacturing*, v. 8, p. 36–62, 2015.

TIEN, J. K. e CAULFIELD, T. *Superalloys, supercomposites and superceramics*, 1989.

TIGRINHO, J. Superfícies enriquecidas por carbetos de tungstênio depositados a plasma por arco transferido. 2005.

TRAXEL, K. D. e BANDYOPADHYAY, A. First Demonstration of Additive Manufacturing of Cutting Tools using Directed Energy Deposition System: StelliteTM-Based Cutting Tools. *Additive Manufacturing*, v. 25, 2018.

WANG, N. et al. Two modes of grain boundary pinning by coherent precipitates. *Acta Materialia*, v. 135, p. 226–232, 2017.

WEMAN, K. *Welding processes handbook*. Woodhead Publishing Limited, 2. ed., 2012.

XIBAO, W. et al. The powder's thermal behavior on the surface of the melting pool during PTA powder surfacing. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 2648–2654, 2006.

XIBAO, W. e HUA, L. Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred-arc surfacing process. *Surface and Coatings Technology*, v. 106, n. 2–3, p. 156–161, 1998.

YU, W. H. et al. Particle-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites Fabricated by Selective Laser Melting: A State of the Art Review, 2019.

ZHAO, B. et al. Effect of TiC Nanoparticles Supported by Ti Powders on the Solidification Behavior and Microstructure of Pure Aluminum. *Metals and Materials International*, 2018.

I. ANEXO I – COBALTO E SUAS LIGAS

O cobalto é um material de grande importância dentro da engenharia, sendo utilizado como elemento de reforço até com sua aplicação em superligas, cujo principal diferencial é a elevada resistência ao desgaste e a aplicabilidade em altas temperaturas.

Conforme apresentado por Davis (2000) em seu handbook sobre níquel, cobalto e suas ligas, o cobalto apresenta o fenômeno de alotropia, exibindo duas estruturas cristalinas diferentes, dependendo da temperatura. Em temperatura abaixo de 417°C, apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HC); já entre 417°C e seu ponto de fusão, que é de 1493°C, apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Contudo, para que a transformação da estrutura CFC para a estrutura HC ocorra, é necessário um resfriamento lento, de forma que, na maioria das ligas de cobalto, a transformação para HC não ocorre, deixando o cobalto CFC retido em temperatura ambiente. Além disso, a presença de elementos de liga, em especial o níquel, favorece a estabilidade da fase CFC (DONACHIE e DONACHIE, 2002). Dessa forma, a transformação ocorrerá apenas quando o metal for submetido a tensões ou mantido a altas temperaturas por grandes intervalos de tempo.

A estrutura CFC, apresentada pelas ligas e superligas de cobalto, fornece propriedades específicas e interessantes no que diz respeito à resistência mecânica. A alotropia apresentada e a manutenção da fase CFC concede ao material uma elevada tensão de escoamento, capacidade do material absorver tensões e, consequentemente, altas taxas de encruamento (devido à formação de falhas de empilhamento). Essas propriedades contribuem de forma bastante significativa para a elevada resistência ao desgaste e à resistência mecânica das ligas de cobalto (DAVIS, 2000).

O uso do cobalto na metalurgia teve início no começo do século XX, época em que Elwood Haynes percebeu que a liga binária Cr-Co apresentava alta resistência mecânica e alta resistência à oxidação. Mais tarde, ele percebeu que a adição de W e Mo fortaleciam a liga através da solução sólida no cromo. Dessa forma, foram descobertas as ligas ternárias Co-Cr-Mo e Co-Cr-W, as quais foram nomeadas de Stellite pois, segundo Haynes, tinham a aparência de uma estrela devido ao seu brilho.

Essas ligas passaram então a ser aplicadas como material de ferramentas e, durante a primeira guerra mundial, começaram a ser utilizadas como revestimentos

para promover o aumento da resistência ao desgaste de equipamentos como brocas para poços de petróleo e peças de motores de combustão interna.

As ligas de cobalto evoluíram muito desde o início do século XX. O principal avanço refere-se ao controle da quantidade de silício e de carbono presentes nessas ligas, elementos que outrora eram considerados impurezas e que hoje são utilizados para a formação de carbeto durante a solidificação da liga. Além disso, o avanço tecnológico no controle de composição, na obtenção dessas ligas e o avanço científico acerca da influência dos elementos de liga possibilitaram a obtenção de ligas muito mais resistentes mecânica e quimicamente, também conhecidas como superligas. (DAVIS, 2000).

A classificação superligas surgiu após os anos 40, e teve derivação das ligas que, na época, eram chamadas de ligas resistentes a altas temperaturas. O desenvolvimento dessa classe de materiais foi impulsionado, principalmente, pela necessidade de ligas que atendessem as indústrias aeronáuticas e turbinas a gás industriais, de forma a permitir o uso de gases em maiores temperaturas, aumentando, com isso, a eficiência desses equipamentos. (GESSINGER, 1984; TIEN e CAULFIELD, 1989).

De forma bastante resumida, as superligas podem ser definidas como ligas que têm a capacidade de conservar a estabilidade estrutural e as propriedades superficiais, mecânicas e metalúrgicas quando submetidas a aplicações em altas temperaturas (tipicamente em torno de 500°C) devido à presença, em quantidades significativas, de elementos como o níquel, cobalto, titânio, ferro e nióbio (DONACHIE e DONACHIE, 2002).

De modo geral, as superligas podem ser distribuídas em 3 grupos principais, baseados nos elementos que compõem a matriz metálica do material, os quais são (TIEN e CAULFIELD, 1989):

- Superligas de níquel
- Superligas de níquel-ferro e de ferro.
- Superligas de cobalto.

O cobalto, além de ser elemento formador da matriz das superligas de cobalto e contribuir para as propriedades acima citadas, é largamente utilizado como reforço nas superligas à base de níquel e à base de ferro.

Nas superligas à base de ferro, o cobalto é utilizado como forma de reforço do material através do mecanismo de solução sólida. Já nas superligas de níquel, o cobalto está comumente presente na faixa de 10 a 15% da composição da liga com o

objetivo de, também, fortalecer o material por solução sólida e diminuir a solubilidade dos elementos alumínio e titânio, de forma a favorecer a formação da fase γ' (NiAl_3), responsável pelo aumento da resistência mecânica em altas temperaturas e resistência à fluência. Além disso, a presença do cobalto nessas ligas também promove a redução da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão (DAVIS, 2000).

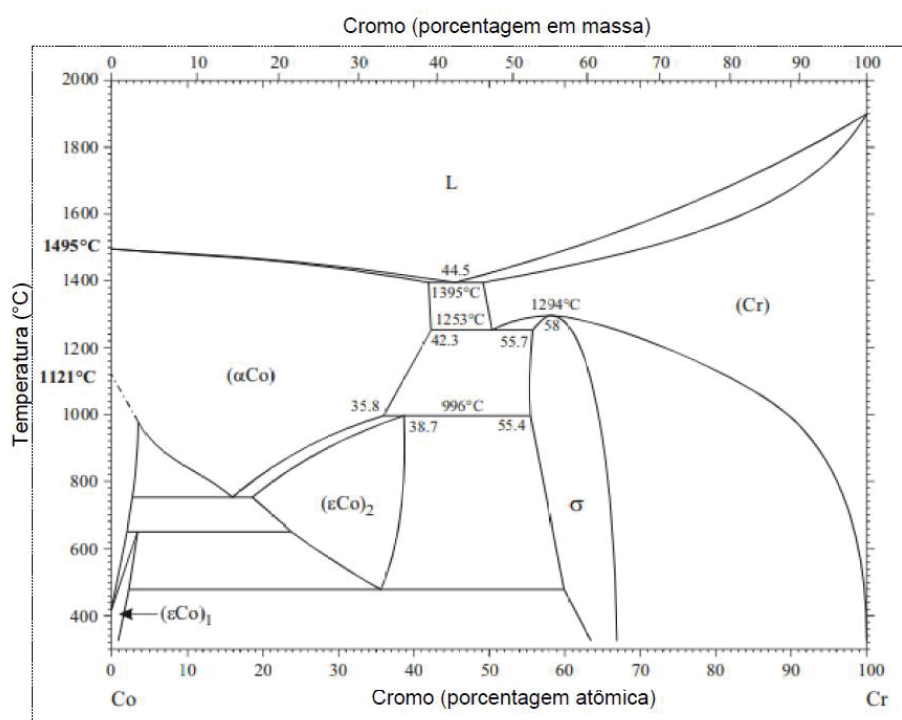
As superligas de cobalto apresentam esse elemento como principal e formador da matriz metálica da liga e são utilizadas em aplicações onde a corrosão a quente é uma grande preocupação, ou em situações que exijam resistência mecânica em aplicações sujeitas a médias e altas temperaturas. Desse modo, as aplicações típicas relacionadas às superligas de cobalto estão relacionadas ao uso de componentes estacionários como palhetas estacionárias ou outros componentes fixos devido às suas propriedades superiores de tensão de ruptura em temperaturas elevadas e resistência à corrosão a quente (DAVIS, 2000; DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

As superligas de cobalto apresentam uma matriz de cobalto (γ) com estrutura CFC, a qual é endurecida por diferentes mecanismos. Contudo, o endurecimento por precipitação não é o mecanismo principal de endurecimento, como nas superligas à base de níquel-ferro e níquel, através da precipitação das fases γ' ou γ'' . Dessa forma, a formação de carbeto e os elementos em solução sólida representam os principais mecanismos de endurecimento das superligas de cobalto e dependem diretamente da presença e proporção em que determinados elementos de liga são encontrados no material. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010; GESSINGER, 1984).

A combinação dos elementos de liga e da matriz formada por cobalto fornece a essa classe de materiais importantes características e propriedades que os tornam atrativos para diversas áreas de engenharia. Geddes, Leon e Huang, (2010) comentam que as ligas de cobalto apresentam boa soldabilidade e que o maior ponto de fusão do elemento base, o cobalto, confere às suas ligas elevado ponto de fusão e, com isso, uma boa estabilidade química e resistência à fadiga térmica em altas temperaturas. Além disso, as grandes quantidades de cromo conferem-lhe uma ótima resistência à corrosão a quente. Quando apresentam maiores quantidades de carbono, exibem ótima resistência ao desgaste devido à formação de carbeto, os quais serão abordados de forma mais aprofundada na sequência desse estudo.

As ligas de matriz de cobalto, em especial as superligas de níquel apresentam como elementos principais o cobalto e o cromo, apresentam um diagrama binário como descrito na Figura 44. É possível observar que ligas com composição semelhante à Stellite 6, ou seja, com cromo nas proporções de 27% a 32% em peso, podem apresentar estruturas cristalinas cúbica de face centrada (αCo) ou hexagonal compacta (ϵCo), dependendo das condições de solidificação. É importante ressaltar também que a presença dos elementos de liga altera o diagrama de fases, alterando os intervalos de solidificação.

Figura 44 – Diagrama de fase binário Co-Cr.



FONTE: (OKAMOTO, 2016).

Geddes, Leon e Huang (2010) também inferem que a boa resistência mecânica e ao desgaste, nas ligas de cobalto, devem-se também à presença dos elementos de liga, como o cromo, o tungstênio e o molibdênio em sua composição, além dos carbeto formados durante a solidificação.

O cromo apresenta dupla função nessas ligas: a primeira delas é o fato desse elemento ser o formador predominante de carbeto e, quando na condição de soluto, fornece à matriz maior resistência à corrosão e à oxidação (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

O tungstênio e o molibdênio, por sua vez, têm como função contribuir para o reforço da matriz pois, pelo fato de seu raio atômico ser elevado em comparação ao

cobalto e ao cromo, quando em solução sólida substitucional, esses elementos geram regiões de tensão que impedem a movimentação de discordâncias. E quando presentes em quantidades maiores, podem vir a formar carbeto que contribuem para a resistência mecânica e a corrosão, uma vez que haverá uma maior quantidade de cromo em solução sólida (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

Por fim, outro elemento que tem um fator extremamente importante para o bom desempenho mecânico, no que diz respeito à resistência mecânica e ao desgaste, é a presença de carbono na sua composição. A variação da quantidade de carbono nas ligas de cobalto altera significativamente o comportamento dessas ligas e, conseqüentemente, a sua aplicação (DAVIS, 2000).

Como Donachie e Donachie (2002) apresentam em seu livro sobre as superligas, a presença do carbono está intimamente ligada à formação de carbeto, os quais têm três principais funções nas superligas. Primeiramente, os carbeto formados nos contornos de grãos, quando apresentam a morfologia correta, têm a capacidade de impedir ou retardar o deslizamento das discordâncias. Segundo, quando esses carbeto apresentam-se finos e precipitados na matriz, há um aumento na resistência mecânica e ao desgaste, em especial nas superligas de cobalto (uma vez que essas não podem ser fortalecidas pela fase γ'). Por fim, os carbeto podem ser formados com determinados elementos que, se estivessem em solução sólida, poderiam promover instabilidades durante a operação do componente.

No caso especial das superligas à base de cobalto, quando a quantidade de carbono é alta (acima de 0,15%), os carbeto formados têm a função de promover o controle do tamanho de grão durante o forjamento, tratamentos térmicos ou exposição a altas temperaturas quando o componente está em operação. Além disso, tem a capacidade de promover o refinamento microestrutural durante a fabricação do componente. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

Contudo, segundo Geddes, Leon e Huang, (2010), o excesso de carbeto, principalmente do tipo $M_{23}C_6$ ou M_6C , pode afetar a estabilidade química do material através de um mecanismo similar à sensitização, o qual ocorre nos aços inoxidáveis. Isso deve-se ao fato desses carbeto apresentarem grandes quantidades de cromo, fazendo com que as regiões próximas a eles fiquem empobrecidas desse elemento, reduzindo, com isso, a resistência à corrosão. Isso faz com que essas regiões tornem-se suscetíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão.

Existe, portanto, uma grande variedade de carbeto que podem ser formados nas superligas, os quais variam de acordo com a composição da liga e com o processamento das mesmas. Os carbeto mais comuns e importantes são os do tipo MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , nos quais M indica o átomo de metal que compõe o carboneto (DONACHIE e DONACHIE, 2002).

O carboneto do tipo MC é um carboneto primário de alta temperatura, formado durante a solidificação através da precipitação de soluções sólidas supersaturadas em altas temperaturas (de aproximadamente $1000^{\circ}C$) (DONACHIE e DONACHIE, 2002). Sua distribuição é heterogênea, podendo ocorrer sua precipitação tanto nas regiões intergranulares, intragranulares e até mesmo interdendríticas, sem apresentar correlação com a orientação da matriz da liga. Esse tipo de carboneto apresenta estrutura CFC e é uma das principais fontes de carbono para transformações de fase subsequentes decorrentes de tratamentos térmicos, processamento ou operação do componente. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

Os carbeto do tipo MC apresentam compatibilidade com alguns elementos, sendo que os formados por TiC e HfC, apresentam-se extremamente estáveis. Contudo, elementos como Ta, Nb, Mo e W também podem vir a formar esse tipo de carboneto primário. A estabilidade e ordem de preferência de formação destes compostos é: HfC, TaC, NbC e TiC. Os elementos W e Mo apresentam menor estabilidade. Contudo podem vir a ser formados com a menor presença dos elemento mais reativos. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

Os carbeto do tipo M_6C apresentam uma estrutura cúbica bastante complexa e têm uma temperatura de formação um pouco menor do que os carbeto do tipo MC, sendo formados na faixa entre $815^{\circ}C$ e $980^{\circ}C$. Tendem a ser formados por elementos refratários como o W e o Mo, de forma que ligas que apresentam esse elemento em maiores quantidades estão suscetíveis à formação desses compostos. Sua formação pode ocorrer através da decomposição de carbeto do tipo MC, em regiões ricas em W ou Mo e podem formar-se em blocos nas regiões de contornos de grãos. Devido à sua estabilidade e temperatura de formação, são os principais responsáveis pelo controle do tamanho de grão no processamento de ligas forjadas ou tratamentos térmicos. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

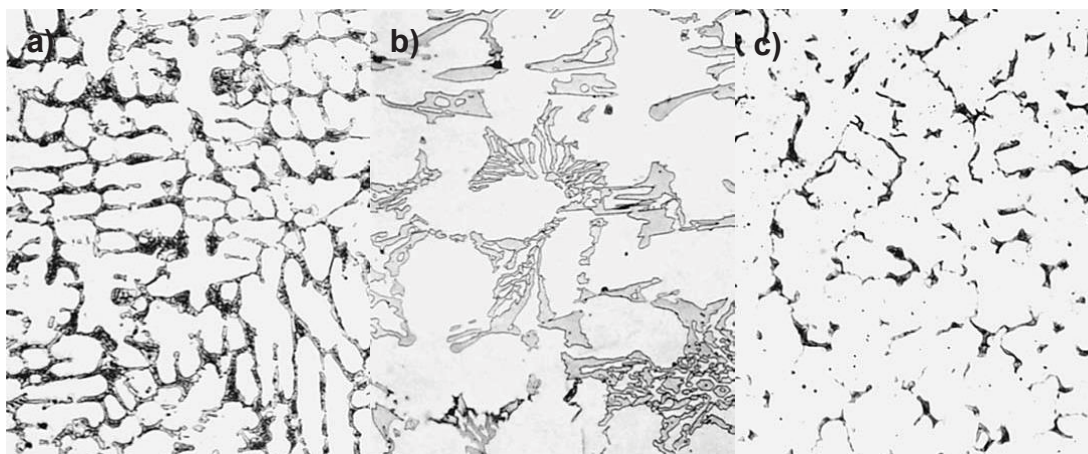
Os carbeto do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 são considerados carbeto de baixas temperaturas, uma vez que sua formação é favorecida em temperaturas entre $790^{\circ}C$ e $815^{\circ}C$. O carboneto $M_{23}C_6$ é encontrado, preferencialmente, na região de contorno de grão, de forma irregular, descontínua e arredondada. Também podem ser

formados da degradação dos carbeto primários do tipo MC ou então através do carbono residual presente na matriz. O principal elemento formador deste carbeto é o cromo, apresentando-se na forma de Cr_{23}C_6 , composto muito comum nas superligas à base de cobalto. (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010).

O carbeto do tipo M_7C_3 é mais comumente observado em superligas de cobalto que apresentam adições de Molibdênio, Tungstênio ou Nióbio. Também podem ser formados nas regiões de contornos de grão e, quando precipitados, tendem a inibir a formação do carboneto do tipo M_{23}C_6 . (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES, LEON e HUANG, 2010). Esses carbeto são ricos em cromo primário e apresentam-se em quantidade consideravelmente elevada nas ligas do tipo Stellite. Sua formação está totalmente relacionada à quantidade de carbono da liga, uma liga como a Stellite 6B, a qual contém 1wt.% de carbono apresenta após o processamento e formação dos carbeto, 13% de seu peso constituído por carbeto, sendo os do tipo M_7C_3 predominantes. (DAVIS, 2000).

É importante observar também que a formação desses carbeto está intimamente ligada à taxa de resfriamento e o tipo de processamento ao qual o material é submetido. O tamanho e a forma das partículas de carboneto dentro das ligas Stellite podem variar de forma significativa, podendo ser obtidas distribuições de carbeto finos ou até mesmo a formação de estrutura do tipo Widmanstätten, caso os parâmetros de processamento sejam inadequados. (DAVIS, 2000; DONACHIE e DONACHIE, 2002).

Figura 45 – Microestruturas de revestimento de três camadas aplicadas por diferentes processos de soldagem. (a) Stellite 6 - TIG (b) Stellite 6 – Chama Oxiacetilênica (c) Stellite 6 – SMAW.



FONTE: DAVIS (2000).

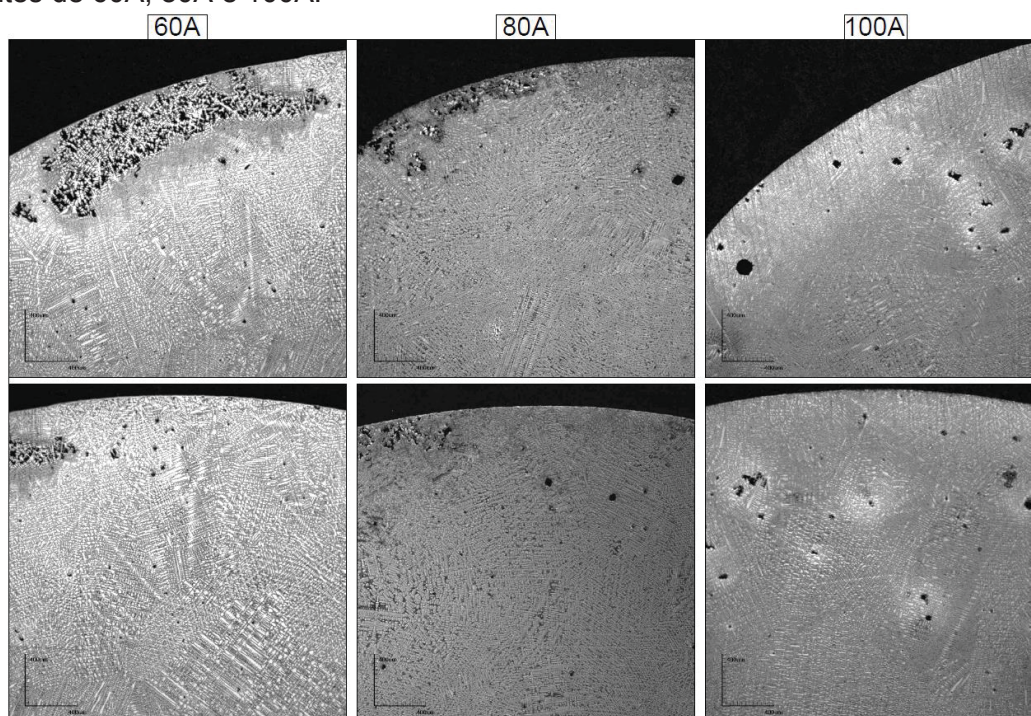
A Figura 45 demonstra como a formação dos carbeto é susceptível à variação do processo através da análise de revestimentos de três camadas de uma liga Stellite 6, processada por 3 processos distintos. Na Figura 45a, percebe-se que o processamento pelo processo TIG gerou uma estrutura com carbeto mais finos, porém com uma continuidade maior. Já a Figura 45b, cujo processamento refere-se à chama oxiacetilênica, os precipitados apresentam-se muito mais grosseiros. Na Figura 45c, processado através de eletrodo revestido apresenta outra estrutura de precipitação dos carbeto mais dispersa e não homogênea (DAVIS, 2000).

II. ANEXO II – AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Uma vez confirmada a distribuição homogênea das nanopartículas, faz-se necessária a seleção correta dos parâmetros de deposição. Trabalhos anteriores utilizando essa mesma liga apresentaram resultados satisfatórios em faixas de corrente próximas de 80A. Desse modo, foram processadas multicamadas nas correntes de 60A, 80A e 100A.

As multicamadas depositadas com corrente de 60A apresentaram, na região superior, regiões com falta de fusão. Isso ocorreu devido à alta taxa de resfriamento promovida pelo cobre e o menor aporte de calor causado pela menor corrente de trabalho. As multicamadas depositadas a 100A apresentaram grandes porosidades que comprometeriam a estrutura do material de forma significativa, motivo pelo qual a corrente de 100A foi descartada como parâmetro para continuidade do presente estudo. As multicamadas processadas com a corrente de 80A apresentaram defeitos na região do topo em menor magnitude quando comparado às demais correntes testadas, Figura 46.

Figura 46 – Detalhe dos defeitos observados na fabricação dos revestimentos utilizando as correntes de 60A, 80A e 100A.



FONTE: O AUTOR (2019)

Frente aos resultados observados, a corrente de deposição selecionada para a sequência dos estudos foi a de 80A.